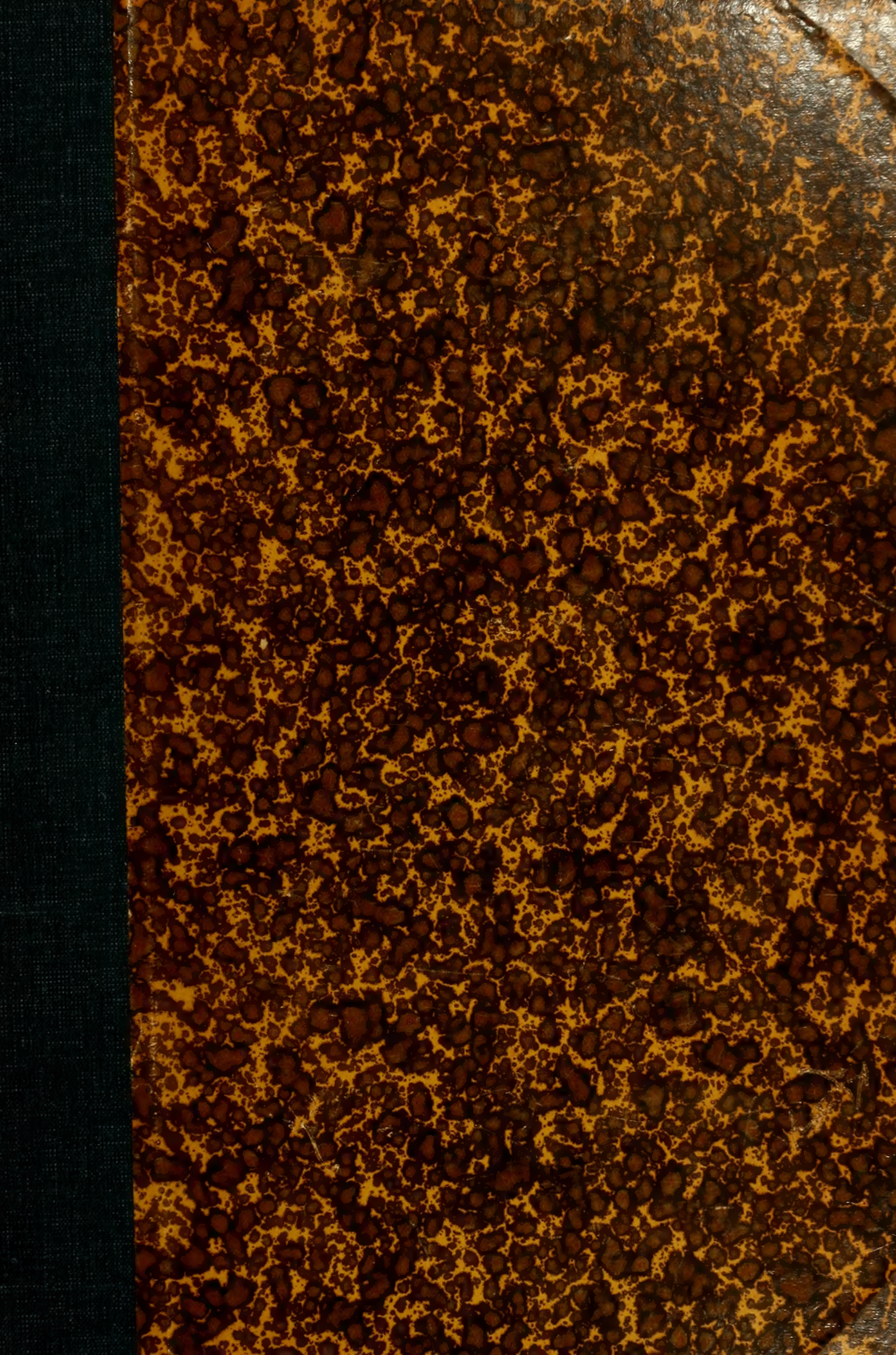


Koninklijke Akademie van Wetenschappen
te Amsterdam.

VERSLAG

VAN DE

GEWONE VERGADERINGEN

DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 27 Mei 1905 tot 27 April 1906.

DEEL XIV

AMSTERDAM
JOHANNES MÜLLER.
Juni 1906.



REGISTER.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 27 Mei 1905.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen is:

1°. Bericht van de Heeren HOOGEWERFF, KAMERLINGH ONNES, KORTEWEG en WEBER dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van Z.Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 3 Mei l.l. met verzoek te berichten of er Nederlandsche geleerden zijn, en zoo ja, welke, bereid zich buiten bezwaar van 's Rijks Schatkist te laten afvaardigen naar het 1ste Internationale Congres voor de studie der radiologie en ionisatie van 12 tot 14 September 1905 te Luik te houden.

Wordt aangehouden tot de Juni-vergadering.

3°. Missive van de National Academy of Sciences (Observatory Office) te Pasadena, Cal. d.d. 7 April 1905 met verzoek een lid aan te wijzen voor het Internationale Committee voor Solar Research. Als zoodanig wordt benoemd Prof. W. H. JULIUS, die zich bereid verklaart de benoeming aan te nemen.

4°. Bericht van het overlijden van het Buitenlandsch Lid der Akademie OTTO STRUVE op 14 April l.l. Dit bericht is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

De Voorzitter herdenkt met eenige woorden de verdiensten van den overledene.

5°. Missive van Z.Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken, mededeelende dat de benoemingen van de Heeren P. VAN ROMBURGH en C. E. A. WICHMANN te Utrecht tot gewone leden der Akademie door H. M. de Koningin zijn bekrachtigd.

6°. Schrijven van de Heeren P. VAN ROMBURGH en C. E. A. WICHMANN waarbij zij onder dankzegging hunne benoeming tot gewoon lid der Akademie aannemen.

De Heeren VAN ROMBURGH en WICHMANN worden ter vergadering binnengeleid en door den Voorzitter met enkele woorden geïnstalleerd.

De Voorzitter verwelkomt den Heer J. C. KONINGSBERGER, Correspondent der afdeeling in Oost-Indië, ter vergadering tegenwoordig.

Anatomie. — De Heer WINKLER brengt ook namens den Heer BOLK verslag uit over eene missive van de Internationale Associatie der Akademiën, betreffende: *„Oprichting van instellingen voor onderzoek der hersenen.”*

Daar niet mag worden aangenomen, dat de leden der K. Ak. v. Wet. bekend zijn met de bedoelingen, welke het ontstaan „der internationalen Akademischen Association für Gehirnerforschung”, hebben veroorzaakt, — achten de ondergeteekenden het gewenscht om vooraf

een kort overzicht te geven van het vraagstuk, door het bestuur in hun handen gesteld.

In de eerste vergadering der „internationale associatie der Akademies" van 16—20 April 1901 te Parijs gehouden, is op voorstel der „Königlich Sächsische Gesellschaft der Wissenschaften" het besluit genomen tot benoeming eener commissie, wier mandaat blijkens de C. R. dezer vergadering aldus was omschreven :

„L'association engagera cette commission à discuter la formation d'un *système* international d'établissements, qui soient destinés à développer *les méthodes de recherches*, à rassembler d'après des *principes uniformes* le matérial d'observation et à mettre ce dernier à la portée des savants, qui pourraient en avoir besoin."

Deze commissie is dan ook later benoemd, nadat op nieuw door het initiatief der „K. Sächsische Gesellschaft für Wissenschaften", het verkregen mandaat in détails was uitgewerkt.

Uit deze commissie heeft zich ten slotte in 1904 definitief „de internationale academische commissie voor hersenonderzoek" ontwikkeld, welke volgens vaste voorschriften zal arbeiden.

Deze voorschriften zijn :

I. Elke aangesloten Akademie zal trachten de regeering van haar land er toe te brengen om instituten voor hersenonderzoek, welke in het systeem passen, in het leven te roepen.

II. Deze instituten zullen *met elkander* een systeem vormen ; *elk afzonderlijk* echter zullen zij vertegenwoordigers zijn van één der volgende 7 richtingen van hersenonderzoek.

a. de systematische anatomie der menschenhersenen en de anthropologie.

b. de vergelijkende anatomie.

c. de histologie.

d. de embryologie.

e. de physiologie (incl. de physiologische psychologie).

f. de pathologische anatomie, de experimenteele anatomie en teratologie.

g. de klinische waarneming.

III. Deze instituten zullen ten doel hebben :

a. het brengen van eenheid in nomenclatuur, meten en wegen, daar groote verwarring op dit gebied dreigt te onstaan.

b. het verzamelen, bewaren en toegankelijk maken van onderzoekingsmateriaal ; zooals : reeksen van doorsneden door normale, pathologische, embryologische hersenen enz. van vergelijkend materiaal — daar er niemand meer kan zijn, die alleen dit materiaal vervaardigen kan.

c. Het middelpunt te zijn voor techniek; daar snijden, modelleeren, photographeeren, zonder zeer kostbare technische hulpmiddelen heden ten dage onmogelijk is geworden, wanneer ten minste de praeparaten aan billijke eischen zullen voldoen.

d. het bewaren van waardevol, al of niet elders bewerkt of voorbereid materiaal ten bate van latere onderzoekers.

Tot zoover het werkprogram der internationale akademische commissie voor hersenonderzoek. Ieder, die zich op eenigerlei wijze daarmede heeft bezig gehouden, zal moeten toegeven, dat zulk een systeem van instituten noodig is. Reeds nu is zonder hen van schoolsche studie der hersenen nauwlijks meer sprake. In niet ver verwijderde toekomst zal dit zonder hun hulp, geheel onmogelijk zijn. Niet ten onrechte, wijst, naar onze meening, de commissie er op, dat de tijd niet ver af is waarin de hersenanatomie gedwongen zal zijn, de millioenen cellenterritoriën waarmeê zij werkt, op soortgelijke wijze onder de wetenschappelijke arbeiders te verdeelen, als de astronomen reeds gedwongen zijn geweest, om den sterrenhemel in afdeelingen te splitsen.

De eischen der commissie zijn dan ook allerminst — al mag dit den niet-ingewijde zoo toeschijnen — hoog gesteld. Zij houden rekening met hetgeen in Duitschland, Engeland, Frankrijk, Italië, België reeds bereikt of voorbereid, maar verspreid aanwezig is. De commissie wil een internationalen band om het reeds verkregene werpen.

Deze „commissie voor hersenonderzoek" noodigt nu, gevolg gevend aan haar mandaat, de K. Ak. v. Wet. uit om bij de Nederlandsche Regeering aanhangig te maken: voorstellen tot oprichting van de instituten, welke straks zijn beschreven.

De ondergeteekenden zijn er zich van bewust, dat hiermee een zeer belangrijke vraag aan de K. Ak. v. Wet. wordt voorgelegd.

Nederland toch heeft zich tot nu toe moeten onthouden van inmenging in de algemeene beweging op dit gebied, omdat het aan inrichtingen en hulpmiddelen niets te bieden heeft. Deze leemte wordt vooral thans gevoeld, nu tot deelneming wordt uitgenoodigd.

Anatomische instituten die beschikken over genoegzame technische hulpmiddelen, over musea, waar doorsnedenreeksen in verschillende richtingen der hersenen van de hoofdtypen der gewervelde dieren, modellen etc. ter beschikking staan van de wetenschappelijke of studentenwereld zijn er niet. Neurologische en psychiatrische laboratoria en musea — elders middelpunten waar pathologisch en experimenteel hersenmateriaal werd bewerkt, bewaard en toeganklijk ge-

maakt voor student en geleerde — zijn ondanks veel moeite hier te lande nog altijd in wording.

Dagelijks gaat het waardevol pathologisch hersenmateriaal uit de groote klinieken verloren, omdat de bergruimte, de gelegenheid tot conserveering, de hulpmiddelen en de hulpkrachten tot verwerking ontbreken.

Aldus wordt in Nederland de voorbereiding gemist, die elders bestaat, tot de vorming der bedoelde instituten. Het is daardoor in een isolement geraakt dat tot schade strekt aan allen, die zich hier te lande met hersenonderzoek bezig houden. Om die reden achten de ondergeteekenden het op den weg der K. Ak. v. Wet. gelegen, om er met nadruk bij de Regeering op aan te dringen, dat zij de vorming der bedoelde instituten ter hand neme.

Maar meer dan dat.

Het komt den ondergeteekenden voor, dat de K. Ak. v. Wet. aan de Regeering ook de richting mag aanwijzen, in welke de plannen tot voorbereiding er van zich zullen moeten bewegen.

Het gevaar toch is niet gering, dat de eventueele stichting van eenige nieuwe inrichtingen zal leiden tot versnippering van krachten in ons kleine land.

Het heeft dan ook een punt van ernstige overweging bij ondergeteekenden uitgemaakt, of zij moesten adviseeren tot voorbereiding van verscheidene instituten dan wel van voorloopig één centraal instituut.

Voorop staat natuurlijk, dat voorbereiding van hetzij één, hetzij meer instituten, moet aansluiten bij het weinige dat in Nederland is en dat niet mag worden beproefd om iets geheel nieuws te gaan scheppen.

Het bestaan van de vereeniging „Artis Natura Magistra" te Amsterdam, die haar enormen rijkdom aan vergelijkend anatomisch materiaal aan het zoölogisch laboratorium der Universiteit afstaat, opent reeds dadelijk één gezichtspunt.

Voegde men daaraan toe een behoorlijk technische inrichting voor het maken van doorsnedenreeksen door groote objecten, een modelleerinrichting, een photografie-inrichting, museum-ruimte enz., dan zou daar één dezer instituten: nam. voor vergelijkende anatomie verkregen kunnen worden. Artis alleen echter is in het bezit van het voor deze richting noodige materiaal. Elders kan het niet verkregen worden en daarmede zal men rekening dienen te houden.

In de tweede plaats bestaat in het psychiatrisch laboratorium te Leiden een min of meer volledige inrichting voor seriale bewerking van hersenen en voor photographie daarvan.

Toevoeging van museum-ruimte daaraan zou een ander soortgelijk instituut: nam. voor experimenteele anatomie en voor histologie kunnen doen ontstaan. Voor pathologische anatomie en voor de klinische richting zou Leiden daarentegen den toevoer van materiaal uit genoegzaam groote klinieken missen.

Eindelijk bestaat in het neurologisch-psychiatrisch laboratorium te Amsterdam eveneens een min of meer volledige inrichting voor seriale hersenbewerking en photografie. Kan de toevoer van materiaal uit de groote ziekenhuizen daar ter stede aan dit laboratorium verzekerd worden, dan zou de toevoeging van ruimte voor musea enz. van uit dezen kern een derde instituut: nam. voor pathologische anatomie en klinisch onderzoek kunnen doen ontstaan.

Desniettemin hebben de ondergeteekenden na rijp overleg gemeend aan de K. Ak. v. Wet. niet te mogen adviseeren, om aan de regeering de uitbreiding van al deze kernen tot instituten in overweging te geven.

Zij meenden, dat afgezien van de belangrijke onkosten die dit met zich zou brengen, het thans zou leiden tot noodelooze versnippering van krachten.

Veeleer meenden de ondergeteekenden, dat in Nederland, op dit oogenblik, slechts één enkel instituut moest worden nagestreefd en dat het gewenscht is om dit instituut in Amsterdam te brengen, waar al vast de hulpmiddelen van Artis en van de grootere ziekenhuizen aanwezig zijn.

Bovendien bestaat daar een kern in het neurologisch-psychiatrisch laboratorium en overleg tusschen de Regeering van het land en van de stad zou de vorming van een dergelijk instituut met betrekkelijk niet groote kosten kunnen tot stand brengen als aansluiting aan dat laboratorium gezocht werd.

Dit instituut zou niet alle 7 richtingen van onderzoek kunnen omvatten. Het zou echter over ruimschoots vergelijkend anatomisch, pathologo-anatomisch, experimenteel-anatomisch en klinisch materiaal kunnen beschikken, als samenwerking tusschen de betrokken lichamen zou kunnen worden verkregen.

De finantieele en technische bezwaren zouden daar het gemakkelijkst kunnen worden overwonnen, en men zou dan een begin hebben gemaakt voor het verlangde doel, terwijl onverminderd bleef de verdere ontwikkeling van andere dergelijke instituten. Zulk een instituut zou dan zijnerzijds de neurologische en psychiatrische laboratoria en klinieken aan de 4 Universiteiten ten goede komen, omdat het daar aanwezige materiaal voor allen toegankelijk zou zijn, en omdat ander materiaal daar verwerkt zou kunnen worden.

De ondergeteekenden bieden dus aan de K. Ak. v. Wet. de volgende conclusies aan.

De K. Ak. v. Wet. wende zich tot de Regeering, legge haar 1e de motieven bloot, welke de internationale akademische Commissie voor hersenonderzoek genoopt hebben om de vorming van Instituten voor hersenonderzoek te verlangen, geve aan de Regeering 2e de richting aan, die zij om versnippering van krachten te voorkomen de meeste gewenschte acht, te weten: de vorming van één centraal Instituut voor hersenonderzoek, en verzoeke de Regeering om 3e de stichting van dit eene centrale instituut voor hersenonderzoek in Amsterdam in overleg met die gemeente, met ernst te willen overwegen en ten uitvoer te brengen.

C. Winkler.
Bolk.

Op voorstel van den Voorzitter wordt besloten dit Verslag te doen drukken en later een besluit te nemen omtrent de voorstellen daarin vervat.

Natuurkunde. — De Heer P. Zeeman brengt, ook namens den Heer Kamerlingh Onnes, verslag uit over een schrijven van den Heer H. van Meerten te Buitenzorg.

De Heer van Meerten deelt in zijn schrijven van 18 Maart ll., dat door U om bericht in onze handen werd gesteld, eene empirische formule mede, welke hij geschikt acht om de waarnemingen van Barnes en Cooke (Phil. Tr. R. S. Lond. A. Vol. 199 p. 149—263 en Phys. Rev. Vol. XV N°. 2, Aug. 1902) over de specifieke warmte van water onder standvastigen druk bij verschillende temperaturen door een enkele uitdrukking voor te stellen, nl.

$$c_t = 1 + 0{,}0440755 \frac{(t-16)(t-67)}{(t+67.3268)^2}.$$

Hij wenscht verder het oordeel van de Afdeeling te vernemen om zijn voorstel: deze formule, zoolang geen nauwkeuriger formule is aangegeven en zoolang als geen waarnemingen bij $t > 100°$ de verificatie der formule boven het kookpunt mogelijk maken, als voorstellende de betrekking van c_t en t aan te nemen.

Wij meenen, dat eene dergelijke vaststelling niet op den weg der Afdeeling ligt. Trouwens sedert de Heer van Meerten zijn schrijven aan de Afdeeling richtte, zijn er waarnemingen bij $t > 100°$ bekend geworden, waardoor de toetsing van welke de Heer van Meerten

de aanneembaarheid van zijn formule afhankelijk stelt, mogelijk is geworden, en deze toetsing valt in het nadeel der formule uit.

De bedoelde waarnemingen zijn neergelegd in de belangrijke verhandeling van DIETERICI over de specifieke warmte van water tusschen 0° en 300°, verschenen in de Annalen der Physik van 11 April ll. Zij hebben betrekking op de specifieke warmte onder den verzadigingsdruk, welke tot 100° binnen de grenzen van de nauwkeurigheid der waarnemingen overeenstemt met die bij constanten druk, en daarvan bij hoogere temperaturen slechts onbelangrijk (bij 260° nog slechts 0,025 cal.) verschilt.

DIETERICI vat zijne uitkomsten voor 25° tot 300° samen tot de formule

$$c_{st} = 0{,}99827 - 0{,}00010368\, t + 0{,}0000020736\, t^2.$$

De waarden van 0° tot 25° geeft hij in een tabel.

Terwijl nu de formule van VAN MEERTEN tot de gevolgtrekking leidt, dat de specifieke warmte van water bij hoogere temperaturen niet boven $c_t = 1.044$ kan stijgen, vindt DIETERICI bij 300° reeds $c_{st} = 1.15$, (door de correctie tot specifieke warmte bij constanten druk wordt dit getal nog eenigszins verhoogd), terwijl zijne waarnemingen wijzen op een belangrijke verdere stijging van de specifieke warmte met de temperatuur en bij het kritisch punt c_{st} en c_t oneindig worden. Voor hoogere temperaturen is de formule van VAN MEERTEN, die trouwens voor analytische berekening der entropie onder verzadigingsdruk (bij gelijkstelling van c_{st} en c_t) een omslachtigen vorm heeft, dus onbruikbaar.

Ook voor waarden van $t < 0°$, waar zij bij $-67°$ tot de waarde $c_t = \infty$ voert, hetgeen wij, in strijd met den Heer VAN MEERTEN onwaarschijnlijk achten, blijft zij in gebreke. Bij -5 toch levert zij 1.0172, terwijl door BARNES en COOKE waargenomen werd 1.0158, wat in verband met de door van MEERTEN bij $+5°$ gevonden afwijking (1.00576 berek. 1.0053 waargen.) op een systematisch verschil wijst. Dit doet ook twijfel rijzen of de formule zelfs wel geschikt is om het gebied van $-5°$ tot $+25°$ met dat van $+25°$ tot $+95°$ in een enkele uitdrukking juist samen te vatten. Doch om hierover te oordeelen zouden wij over een vergelijkende tabel van de berekende en voor te stellen waarden moeten beschikken, die de Heer VAN MEERTEN in zijn schrijven niet heeft gegeven.

Wij zouden het op prijs stellen indien Uwe Afdeeling de opmerkingen, tot welke het schrijven van den Heer VAN MEERTEN ons aanleiding heeft gegeven, ter zijner kennis zou willen brengen.

Leiden, / *Amsterdam,* Mei 1905.

H. KAMERLINGH ONNES.
P. ZEEMAN.

Naschrift. Na het uitbrengen van ons rapport hadden wij de eer in onze handen gesteld te zien een nader schrijven van den Heer VAN MEERTEN van 27 April l.l. De Heer VAN MEERTEN deelt daarin mede, dat toen hij de formule in zijn eerste schrijven gegeven met de onmiddellijke waarnemingsuitkomsten van BARNES vergeleek, de afwijkingen grooter uitvielen dan hij verwacht had (zoodat de door ons uitgesproken twijfel gegrond blijkt).

Thans wordt door hem eene nieuwe formule gegeven om de specifieke warmte van water onder standvastigen druk bij verschillende temperaturen door eene enkele uitdrukking voor te stellen, n.l.

$$c_t = 1 + 0{,}0375\,\frac{t(t - 145^\circ)}{(t + 72^\circ.5)^2}$$

waarin nu $c_0 = 1$ gesteld is. Blijkens eene grafische voorstelling, door den Heer VAN MEERTEN bij zijn schrijven gevoegd, die ditmaal over de bruikbaarheid der formule in een oogopslag laat oordeelen, stelt zij de waarnemingen van BARNES binnen de grenzen der toevallige waarnemingsfouten voor.

Tegen de toepassing der nieuwe formule om de specifieke warmte van water in het algemeen voor te stellen, blijven dezelfde bezwaren bestaan als die door ons tegen de eerste formule werden aangevoerd. Zoo kan volgens de nieuwe formule c_t bij hoogere temperatuur niet stijgen boven 1,0375, terwijl de door DIETERICI bij 300° gevonden waarde in deze eenheid uitgedrukt 1.14 reeds overtreft.

De Heer VAN MEERTEN berekent uit zijn nieuwe formule ($c_t = c_s$ stellende) de entropie van water in den verzadigingstoestand, en vergelijkt de zoo gevonden waarden met die, welke BERTIN, *Machines Marines*, opgeeft als volgende uit de waarnemingen van REGNAULT. Bij 220° vindt hij dus slechts een verschil van $2^1/_4$ $^0/_0$ in de entropie. De 2e formule van VAN MEERTEN geeft echter voor de specifieke warmte van water bij die temperatuur 1.007, DIETERICI voor de specifieke warmte onder verzadigingsdruk 1.068, zoodat het verschil meer dan $6^0/_0$ bedraagt, wat de specifieke warmte betreft.

H. KAMERLINGH ONNES.
P. ZEEMAN.

De vergadering besluit een afschrift van dit verslag aan den Heer VAN MEERTEN toe te zenden.

Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom doet mede namens den Heer J. Olie Jr. eene mededeeling over: „*De oplosbaarheden der isomere chroomchloriden.*"

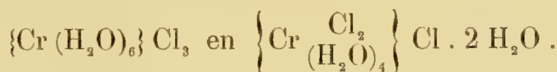
In de zitting van December 1903 (p. 645) is door Bakhuis Roozeboom en Aten eene mededeeling gedaan over de vormveranderingen welke in de oplosbaarheidslijnen bij binaire mengsels optreden kunnen in afhankelijkheid van de quantiteiten der moleculen eener verbinding welke zich uit de componenten in de vloeibare mengsels vormen kan. Dit onderwerp is slechts een deel van een meer omvangrijk probleem hetwelk de phasenevenwichten omvat in stelsels bestaande uit drie soorten van deeltjes, waartusschen in vloeistof (of damp) eene transformatie mogelijk is. Geschiedt die transformatie met grootere snelheid dan de instelling der phasenevenwichten dan zal het stelsel zich naar buiten als een binair stelsel vertoonen, hoewel het in wezen ternair is en voor de verklaring van het beloop der phasenevenwichten ook met die ternaire natuur rekening moet gehouden worden. In die gevallen waarin de derde soort moleculen uit eene verbinding der twee anderen bestaat is tot dusver nog geen voorbeeld aangetroffen, waarbij men met zekerheid over de innerlijke samenstelling der vloeistofphase heeft kunnen oordeelen.

Wij troffen een voorbeeld, waarbij dit wèl mogelijk is, daarentegen aan bij een ander geval, n.l. een zoodanig waarin twee isomere stoffen in elkaar omgezet kunnen worden bij oplossing in een derde stof. Dergelijke gevallen kunnen veelvuldig voorkomen bij allerlei soorten van organische isomeren; doch behalve dat hun gedrag uit 't oogpunt der phasenevenwichten weinig onderzocht is, ontbreken ook daar dikwijls de middelen om de hoeveelheden der beide soorten in oplossing te bepalen. Die mogelijkheid bood zich daarentegen aan bij de isomere chroomchloriden, welke niet alleen naast elkaar bepaald kunnen worden, maar bovendien in oplossing veel meer tijd vorderen om zich onderling in evenwicht te stellen, dan noodig is om het evenwicht tusschen vaste stof en oplossing te bereiken. Daardoor was het tevens mogelijk de verandering der oplosbaarheid als functie van de voortgaande transformatie in de oplossing te bestudeeren. Eindelijk kon dit onderzoek tevens dienen om licht te verspreiden over de oorzaak der bestendigheid of onbestendigheid der isomeren, zoowel als over de meest rationeele wijze hunner bereiding uit de oplossing.

Het is sinds lang bekend dat allerlei zouten van driewaardig chroom in oplossing al naar gelang van temperatuur en concentratie moleculaire transformaties ondergaan die zich te kennen geven door

verandering van kleur der oplossingen, welk van groen tot violet afwisselen kan. Eerst in de laatste jaren heeft men hieraan meer vat gekregen toen het gelukte ook in vasten toestand verschillende modificaties van een zelfde zout te isoleeren.

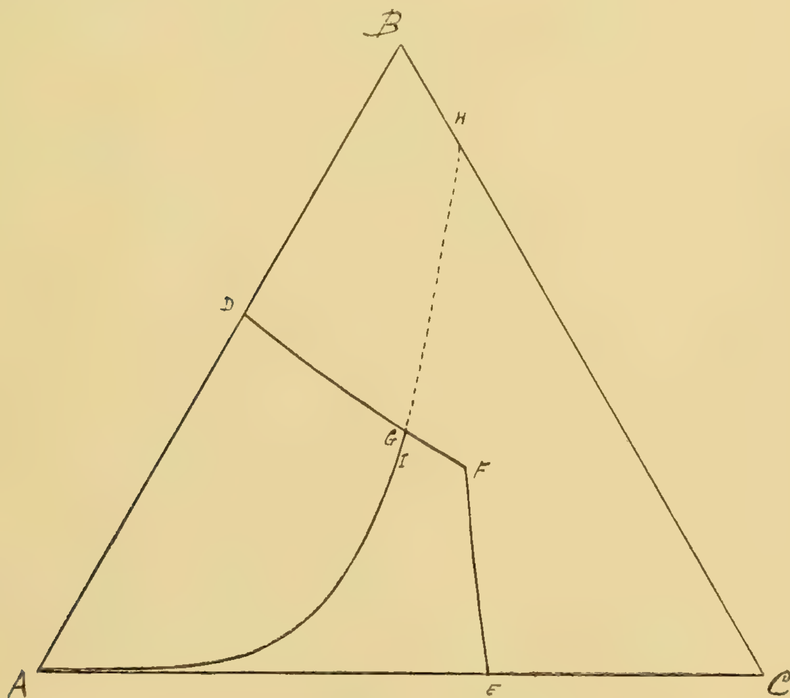
Bij het chroomchloride bleken zoo bij gewone temperatuur te bestaan twee verbindingen met 6 H_2O. WERNER stelde in verband met zijne theorie over complexe verbindingen hiervoor de structuurformules op:



$$\{Cr\,(H_2O)_6\}\,Cl_3 \quad \text{en} \quad \left\{Cr \begin{matrix} Cl_2 \\ (H_2O)_4 \end{matrix}\right\} Cl \,.\, 2\,H_2O\,.$$

Het eerste zout is violet, het tweede groen. In het eerste zout zouden de drie chlooratomen ioniseerbaar zijn, in het laatste slechts een. Indien slechts deze door zilveroplossingen precipiteerbaar zijn [1]), dan kan hiermee in eene gemengde oplossing het gehalte aan beide zouten quantitatief bepaald worden.

Er werden nu allereerst bij 25° metingen verricht over de snelheid waarmee oplossingen van verschillend gehalte aan chroomchloride zich transformeeren en over den eindtoestand dien zij bereiken.



[1]) Dit bleek tijdens het onderzoek niet volkomen juist, doch op deze afwijkingen gaan wij hier niet in. Het precipiteerbaar chloor kon in elk geval als maat voor de beide zouten gebruikt worden.

Het resultaat dezer laatste onderzoekingen is in de figuur aangegeven door de lijn *AGH*.

In deze figuur beteekent *A*: H_2O, het oplosmiddel, *B* het groene chroomchloride, *C* het violette chroomchloride. Beide zijn in de berekening gebezigd als hydraat met 6 H_2O, zoodat de som van H_2O en de beide hydraten steeds 100 genomen is (in gewichtsprocenten).

De lijn *AGH* loopt eerst zeer nabij de as *AC*. Dit wil zeggen dat in slappe oplossingen een eindtoestand bereikt wordt waarin het chroomchloride bijna uitsluitend in den violetten toestand voorkomt. Strikt genomen wil dat zeggen in den toestand waarin het violette chroomchloride zich bevindt onmiddellijk nadat het opgelost is. Kortheidshalve noemen wij dit den violetten toestand. Maakt men dus eene oplossing van het groene chloride van dezelfde concentratie dan moet hierin het groene chloride bijna geheel in violet worden getransformeerd. Dit proces verloopt langzaam genoeg om het te vervolgen, tevens om aan te toonen dat men van groen en violet tot geheel denzelfden eindtoestand komt.

Als het gehalte aan chroomchloridehydraat boven 20 % stijgt, begint de lijn *AIG* echter merkbaar opwaarts te loopen, verschuift derhalve in oplossing de eindtoestand steeds meer naar groen.

In het punt *I* ligt het eindevenwicht bij evenveel groen als violet. Dit beantwoordt aan een totaalgehalte [1]) aan chloride van 65 % waarvan dus 32.5 % groen en 32.5 % violet.

Verder dan *G* kan men niet gaan, zooals wij zien zullen omdat daar de oplossing hare verzadiging bereikt. Kon de kristallisatie uitblijven dan zou het verlengde der lijn *AIG* te bepalen zijn. Indien dit mocht voorgesteld worden door *GH* dan zou het eindpunt *H* aangeven het gehalte aan groen en violet chloride in vloeibaar chroomchloridhydraat (zonder overmaat van water), dit punt zou dus bij ongeveer 15 % violet en 85 % groen liggen. De bepaling er van is echter onmogelijk omdat het groene hydraat bij 83°, het violette bij 92° smelt. Hoewel de gesmolten hydraten slechts zeer langzaam kristalliseeren is het toch moeielijk ze tot 25° vloeibaar te houden.

Nadat alzoo de eindtoestand der oplossingen van verschillende concentratie bekend was, werd de oplosbaarheid der beide hydraten bij 25° bestudeerd. De verzadiging bleek zeer snel tot stand te komen. *D* en *E* stellen de concentraties voor van verzadigde oplossingen van groen en violet chloride, versch bereid.

Spoedig beginnen zich deze echter te wijzigen. In de groene ont-

---

[1]) Dit totaalgehalte is op AC of AB af te lezen indien men uit *I* eene lijn trekt evenwijdig aan BC.

staat violet chloride en omgekeerd. Hiermee wijzigt zich de oplosbaarheid, zij doorloopt respectief de lijnen *DF* en *EF*. Deze duiden aan dat de totale oplosbaarheid van groen en violet beide toeneemt naarmate in de oplossing de transformatie van groen in violet en omgekeerd voortschrijdt.

De oplossingen van groen chloride loopen echter niet verder dan *G* want hier bereikt de met groen verzadigde oplossing tevens de innerlijke samenstelling die met het evenwicht bij de totaalconcentratie overeenkomt. Oplossingen op het stuk *G F* zou men alleen kunnen maken door snel in de gewenschte verhouding groen en violet samen op te lossen en met vast groen chloride in aanraking te brengen. Deze oplossingen zouden dan echter naar *G* terugloopen als punt van eindevenwicht der vloeistof die met groen chloride verzadigd is.

De oplossingen verzadigd met violet doorloopen de lijn *E F*. De oplossing *F* zou te gelijk met groen chloride in evenwicht kunnen zijn maar zoodra dit optrad zou het violette zich geheel in groen transformeeren en daarna zou de oplossing met groen nog weer verschuiven tot *G* als eindpunt.

Daar de evenwichtslijn *A G H* wel de oplosbaarheidslijn voor groen chloride, niet die voor violet snijdt, kan bij 25° met geenerlei oplossing violet definitief in evenwicht zijn, derhalve is het groene chloride bij deze temperatuur het eenig bestendige. Ook buiten de oplossing slaat daarom het violette na verloop van tijd in het groene om, naast de oplossing geschiedt dat veel vlugger. Vandaar dat de lijn *E F* niet altijd afgeloopen kan worden.

De vraag kan nu gesteld worden hoe het mogelijk is violet chloride in vasten staat af te scheiden. Dit geschiedt door inleiden van HCl-gas in oplossingen van groen chloride, die liefst niet meer dan 30°/₀ bevatten en kort te voren tot 100° verwarmd geweest zijn.

Toevoegen van HCl bij 25° vermindert in sterke mate de oplosbaarheid van beide chloriden.

De beide lijnen *DF* en *EF* worden ongeveer evenwijdig aan zich zelf naar links verschoven en ook ongeveer evenveel. Het is gemakkelijk in te zien dat het snijpunt *G* zich eveneens naar links zal verplaatsen en eindelijk links van de evenwichtslijn *AG* in de vloeistof zal kunnen komen. Dan zou deze lijn niet meer *DF* maar *EF* snijden; eene verzadigde oplossing van violet chloride zou dan in innerlijk evenwicht zijn en het violette chloride dus uit eene bestendige oplossing af te scheiden zijn.

Dit is echter niet het geval. Want ook de lijn *AG* verplaatst zich door *HCl* toevoeging sterk naar links, het evenwicht in de oplossing

dus naar de groene zijde. Het onderzoek leerde dat naast de HCl rijke oplossingen nog steeds het violette chloride onbestendig is, het snijpunt F blijft dus blijkbaar rechts van AIG ook bij toevoeging van HCl.

Verwarmt men echter vóór de inleiding van HCl tot 100° dan verschuift omgekeerd de lijn AIG zeer sterk naar den violetten kant, zoodat zij nu de oplosbaarheidsisotherme van het violette chloride bij 25° snijdt. Het teruglоopen der oplossingen naar groen bij afkoeling gaat nu langzaam genoeg dat men door inleiden van HCl in de tot 25° gekoelde oplossing violet chloride precipiteert als gevolg van de vermindering der oplosbaarheid.

Hiermee is het inzicht verkregen waarom het volgens de empirisch gevonden methode mogelijk is het instabiele violette chloride te bereiden.

Scheikunde. — De Heer Lorentz biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. van Laar: „*Over het verloop der plooipuntslijnen bij mengsels van normale stoffen.*" (Tweede mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer Bakhuis Roozeboom).

1. In een voorgaande mededeeling [1]) heb ik, uitgaande van de toestandsvergelijking van van der Waals, waarin b onafhankelijk van T werd ondersteld, voor de vergelijking der bij achtereenvolgende temperaturen behoorende *spinodale lijnen* gevonden (l. c. p. 690):

$$\underline{RT = \frac{2}{v^3}\left[x\,(1-x)\,\theta^2 + a\,(v-b)^2\right]}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

en voor die van de *plooipuntslijn* in hare v,x-projectie (l.c. p. 695):

$$\underline{x\,(1-x)\,\theta^3\left[(1-2x)\,v - 3x\,(1-x)\beta\right] + \sqrt{a}\,(v-b)^2\left[3x\,(1-x)\,\theta\,(\theta - \beta\sqrt{a}) +\right.}$$
$$\underline{\left. + \,a(v-b)\,(v-3b)\right]} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Hierin is $\theta = \pi + \alpha\,(v-b)$, $\pi = b_1\sqrt{a_2} - b_2\sqrt{a_1}$, $\alpha = \sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}$, en $\beta = b_2 - b_1$.

De vergelijkingen (1) en (2) gelden voor het z.g. *symmetrische* geval, waarbij niet alleen $b_{12} = {}^1/_2\,(b_1 + b_2)$ wordt ondersteld, maar ook $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ wordt aangenomen. Deze onderstellingen leiden dan tot

$$b = (1-x)\,b_1 + xb_2 \quad ; \quad a = [(1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2}]^2.$$

De vergelijking (1) was reeds vroeger in implicieten vorm door van der Waals gegeven [2]), want zijne algemeene vergelijking gaat

[1]) Deze Verslagen van Maart 1905, p. 685—696.

[2]) Cont. II, p. 45; Arch. Néerl. **24**, p. 52 (1891).

na substitutie van de met bovenstaande onderstellingen overeenstemmende waarden van $\frac{da}{dx}$, $\frac{db}{dx}$, $\frac{d^2a}{dx^2}$ en $\frac{d^2b}{dx^2}$ na eenige herleiding inderdaad in (1) over.

Maar de vergelijking (2) is thans wel voor het eerst in bovenstaanden eenvoudigen vorm afgeleid. Wel gaf VAN DER WAALS de differentiaalvergelijking dezer kromme [1]), en leidde hij een *benaderden* regel voor den loop daarvan af [2]), maar kwam niet tot een algemeene einduitdrukking. Ook KORTEWEG is in zijn zoo belangrijke Verhandelingen: „Sur les points de plissement" en „La théorie générale des plis, etc. [3]) daar niet toe gekomen. In zijne eindvergelijking (73) (l. c. p. 361) komen behalve T nog verscheidene functien $\varphi(v)$, $\zeta(v)$, $\psi(v)$ en $\chi(v)$ voor, welke resp. door de vergelijkingen (37), (38), (40) en (74) gegeven zijn (l. c. p. 350 en 361). De vergelijking van KORTEWEG is van den 9[en] graad t.o.v. v, maar het is gemakkelijk te zien, dat deze zich tot een van den 8[en] graad laat reduceeren (l. c. p. 361). Uit onze afleiding blijkt, dat deze graad zich tot den *vierden* laat terugbrengen. In een latere Verhandeling [4]) bepaalt KORTEWEG zich tot de uitvoerige beschouwing der plooipunten in de nabijheid der randlijnen van het ψ-vlak.

Ik geloof, dat een der redenen van het niet slagen in deze richting gelegen is in den ingewikkelden vorm der differentiaalvergelijking van de plooipuntslijn, wanneer men van de ψ-functie gebruik maakt. De ζ-functie leidt daarentegen tot eenvoudiger uitdrukkingen. Reeds de differentiaalvergelijking voor de spinodale lijn bij gegeven temperatuur, nl. $\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)_{p,T}=0$ of $\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\right)_{p,T}=0$ is veel eenvoudiger dan de daarmede overeenstemmende uitdrukking in ψ. En wat de plooipuntskromme betreft, men heeft daartoe slechts $\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\right)_{p,T}=0$ te combineeren met $\left(\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x^2}\right)_{p,T}=0$.

2. Wij gaan er thans toe over den loop der door (1) en (2) gegeven curven nader te beschouwen, en wel voor het geval, dat $\beta=0$ is, d.w.z. $b_1=b_2=b$. De berekeningen worden daardoor zeer eenvoudig, en men kan gemakkelijk uit de hiernevens gaande figg. 1—4 nagaan, dat wanneer b_1 niet $=b_2$ is, dus β niet $=0$, de resultaten alleen kwantitatief, maar geenszins kwalitatief zullen worden

[1]) Deze Verslagen **4**, p. 20—30 en 82—93 (1896).
[2]) Id. **6**, p. 279—303 (1898).
[3]) Arch. Néerl. **24**, p. 57—98 en 295—368 (1891).
[4]) Deze Verslagen van 31 Jan. 1903.

gewijzigd. Wij komen daarop nog in een volgende mededeeling terug.

Daar $\theta = \pi + a(v - b) = av - \beta\sqrt{a}$ voor $\beta = 0$ overgaat in av, zoo kan voor (1) worden geschreven:

$$RT = \frac{2}{v^3}\left[x(1-x)\alpha^2 v^2 + a(v-b)^2\right], \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

en gaat (2) over in

$$x(1-x)\alpha^3 v^3\left[(1-2x)v\right] + \sqrt{a}(v-b)^2\left[3x(1-x)\alpha^2 v^2 + a(v-b)(v-3b)\right] = 0. \quad (2a)$$

Brengen wij deze vergelijkingen in een meer homogenen vorm.

Voor (1a) kan worden geschreven, daar $a = [\sqrt{a_1} + x(\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1})]^2 = (\sqrt{a_1} + x\alpha)^2$ is:

$$RT = \frac{2}{v}\left[x(1-x)\alpha^2 + (\sqrt{a_1} + x\alpha)^2\left(1 - \frac{b}{v}\right)^2\right]$$

$$= \frac{2\alpha^2}{v}\left[x(1-x) + \left(\frac{\sqrt{a_1}}{\alpha} + x\right)^2\left(1 - \frac{b}{v}\right)^2\right].$$

Stelt men nu:

$$\underline{\frac{\sqrt{a_1}}{\alpha} = \varphi} \quad ; \quad \underline{\frac{b}{v} = \omega},$$

dan gaat deze laatste vergelijking over in

$$RT = \frac{2\alpha^2}{b}\,\omega\left[x(1-x) + (\varphi + x)^2(1-\omega)^2\right].$$

Voeren wij nu de „derde" kritische temperatuur T_0 in. Die temperatuur is de plooipuntstemperatuur bij $v = b$, d.w.z. die waarbij de in het grensvlak $v = b$ liggende grenskromme (zie fig. 1 mijner voorgaande, boven geciteerde Verhandeling) haar maximum bereikt, en is gegeven door ($\omega = 1$):

$$RT_0 = x_c(1 - x_c)\frac{2\alpha^2}{b}.$$

Maar daar in het geval $b_1 = b_2$ voor x_c de waarde $1/2$ gevonden wordt (het maximum van de nu parabolische kromme), zoo is

$$RT_0 = \frac{1/2\,\alpha^2}{b}.$$

Onze vergelijking voor RT gaat daardoor over in

$$RT = 4\,RT_0\,\omega\left[x(1-x) + (\varphi + x)^2(1-\omega)^2\right].$$

En drukt men nu voortaan alle temperaturen uit in veelvouden van T_0, dan wordt ten slotte,

$$\underline{\frac{T}{T_0} = \tau}$$

stellende:

$$\underline{\tau = 4\,\omega\left[x(1-x) + (\varphi + x)^2(1-\omega)^2\right]} \quad . \quad . \quad (1b)$$

In dezen eenvoudigen vorm is de vergelijking zeer bruikbaar voor het berekenen van achtereenvolgende spinodale lijnen. Zij is t. o. v. x van den *tweeden* graad, t. o. v. ω van den *derden* graad. Voor een gegeven waarde van τ heeft men dus slechts ω achtereenvolgens $= 1$, $0{,}9$, $0{,}8$ enz. tot 0 toe te stellen, en vindt dan door oplossing van gewone vierkantsvergelijkingen de bijbehoorende waarden van x.

De vergelijking ($2a$) gaat na deeling door $x(1-x)\,\alpha^3 v^4$ over in

$$(1-2x)+\frac{\sqrt{a}}{\alpha}\left(1-\frac{b}{v}\right)^2\left[3+\frac{{}^a/_{\alpha^2}\,(1-{}^b/_v)\,(1-{}^{3b}/_v)}{x\,(1-x)}\right]=0,$$

d.w.z., daar $\dfrac{\sqrt{a}}{\alpha}=\dfrac{\sqrt{a_1}}{\alpha}+x=\varphi+x$ is, in

$$(1-2x)+(\varphi+x)(1-\omega)^2\left[3+\frac{(\varphi+x)^2}{x\,(1-x)}(1-\omega)(1-3\omega)\right]=0 \quad . . (2b)$$

Deze vergelijking van de plooipuntslijn is t. o. v. x van den *derden* graad, t. o. v. ω van den *vierden* graad.

3. Voor wij de vergelijkingen ($1b$) en ($2b$) nader zullen discuteeren, willen wij nog even een paar betrekkingen afleiden tusschen T_0, T_1 en T_2.

Daar $RT_0=\dfrac{{}^1/_2\,\alpha^2}{b}$ (zie boven) en $RT_1=\dfrac{8}{27}\dfrac{a_1}{b}$ is, zoo vindt men onmiddellijk:

$$\frac{T_1}{T_0}=\frac{16}{27}\frac{a_1}{\alpha^2}=\frac{16}{27}\varphi^2.$$

Hieruit volgt, dat voor waarden van $\varphi < {}^3/_4\sqrt{3}\ (=1{,}30)$ $T_1 < T_0$ zal wezen; d.w.z. de laagste kritische temperatuur der beide componenten zal alsdan lager zijn dan de kritische mengtemperatuur der beide vloeistofphasen bij $v=b$.

Daar $\varphi=\dfrac{\sqrt{a_1}}{\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1}}$, dus $\dfrac{1}{\varphi}=\dfrac{\sqrt{a_2}}{\sqrt{a_1}}-1$ is, zoo is blijkbaar:

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(1+\frac{1}{\varphi}\right)^2.$$

Voor $\varphi=0$ is $T_2=\infty\times T_1$; voor $\varphi=\infty$ is $T_2=T_1$. Voor $\varphi={}^3/_4\sqrt{3}$ (zie boven) is ${}^{T_2}/_{T_1}=(1+{}^4/_9\sqrt{3})^2={}^1/_{27}\,(43+24\sqrt{3})=$ $=3{,}13$.

Ook zal het van belang blijken te zijn, de grootte van den *druk* voor alle punten der spinodale lijnen te kennen. Wij herleiden daartoe de vergelijking

$$p=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}$$

tot den vorm

$$p = \frac{RT}{v(1-{}^{b}/_{v})} - \frac{(\sqrt{a_1}+xa)^2}{v^2} = \frac{RT}{v(1-\omega)} - \frac{a^2}{v^2}(\varphi + x)^2.$$

Dit wordt van wege $a^2 = 2bRT_0$ (zie boven) en ${}^{T}/_{T_0} = \tau$:

$$p = \frac{RT_0}{b}\omega\left\{\frac{\tau}{1-\omega} - 2\omega(\varphi + x)^2\right\}.$$

Drukken wij p uit in den kritischen druk p_1. (Daar nl. de druk p_0, behoorende bij T_0 $(v = b)$ blijkbaar $= \infty$ is, zoo kan p niet in p_0 worden uitgedrukt). Daar $p_1 = {}^{1}/_{8}\,\frac{RT_1}{b}$ en $\frac{T_1}{T_0} = \frac{16}{27}\varphi^2$ is, zoo is $p_1 = \frac{2}{27}\frac{RT_0}{b}\varphi^2$, derhalve — wanneer gesteld wordt

$$\frac{p}{p_1} = \pi,$$

$$\pi = \frac{27}{2}\frac{\omega}{\varphi^2}\left[\frac{\tau}{1-\omega} - 2\omega(\varphi + x)^2\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Deze vergelijking kan worden gebruikt, wanneer τ reeds uit ($1b$) bekend is. Voert men deze waarde echter in, dan wordt:

$$\pi = \frac{27}{\varphi^2}\frac{\omega^2}{1-\omega}\left[2x(1-x) + 2(\varphi+x)^2(1-\omega)^2 - (\varphi+x)^2(1-\omega)\right],$$

d. w. z.

$$\pi = \frac{27}{\varphi^2}\frac{\omega^2}{1-\omega}\left[2x(1-x) + (\varphi+x)^2(1-\omega)(1-2\omega)\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

4. Beter dan veel beschrijvingen en berekeningen geven de hierbij gevoegde figuren 1—4 de verschillende verhoudingen weer, welke bij de discussie van ($1b$) en ($2b$), gecombineerd met 3 of ($3a$), kunnen optreden. Wij zullen ons derhalve in het volgende tot het allernoodigste bepalen.

Twee hoofdtypen doen zich voor, naarmate $\varphi < 1{,}43$ dan wel $> 1{,}43$ is. Fig. 1 met $\varphi = 1$ is een representant van het eene type, fig. 2 met $\varphi = 2$ van het andere. De overgang bij $\varphi = 1{,}43$ vindt men in fig. 4 geteekend.

a. *Beschrijving van het geval* $\varphi = 1$ (fig. 1 en $1a$).

Er zijn *twee* plooipuntslijnen, waarvan de eene zich uitstrekt van C_0 tot C_2, de andere van C_1 tot A. De laatste is echter slechts tot aan een punt tusschen C_1 en R_1, waar zij door de spinodale lijn $\tau = 0{,}63$ geraakt wordt, te realizeeren [1]).

---

[1]) Zie Korteweg, l. c. p. 305 (fig. 12) en plaat F_1 tot F_5. (Het plooipunt a is bij ons reeds in de grenslijn $v = b$ verdwenen). R_1 is een z. g. point de plissement double hétérogène. Zie ook van der Waals, Deze Verslagen van Oct. 1902, p. 398.

Voorbij het punt R_1 neemt, zooals uit de volgorde der verschillende spinodale lijnen te zien is, de temperatuur, en daarmede ook de druk weer af, zoodat in de p, T-voorstelling (fig. 1*a*) de plooipuntscurve C_1R_1A bij R_1 een *keerpunt* vertoont, en weer begint terug te loopen.

Men weet, dat dit geval verwezenlijkt is bij mengsels van C_2H_6 en CH_3OH, aether en water (KUENEN), etc. Het is het *hoofdtype I*, zooals ik dit in de eene mijner beide voorgaande verhandelingen [1]) uitvoerig heb beschreven.

Merkwaardig, en geheel onverwacht is hierbij het feit, dat dit type dus bij mengsels van *normale* stoffen kan gerealiseerd worden. Vroeger meende men, dat dergelijke afwijkende plooipuntslijnen alleen mogelijk waren, wanneer minstens een der beide stoffen anomaal is. Dit schijnt echter niet het geval te wezen; hoe langer hoe meer dringt zich dan ook de overtuiging bij mij op, dat de anomaliteit van een of van beide componenten de verschijnselen alleen *scherper accentueert*, of in *waarneembare* temperatuurgebieden brengt.

Opvallend is bij fig. 1*a* ook, dat de curve $C_0\,C_2$ dezelfde allure, nl. met een inbuiging in het middengedeelte, vertoont als de typische curve, zooals die door KUENEN bij $C_2H_6 + CH_3OH$ is waargenomen (zie fig. 1 mijner zooeven geciteerde Verhandeling). Alleen is er bij ons nog geen uitgesproken maximum en minimum, zooals bij de mengels van C_2H_6 met de sterk *anomale* stof CH_3OH.

Het type van fig. 1 doet zich voor bij betrekkelijk geringe waarden van φ. Met $\varphi = 1$ correspondeert volgens de in § 3 gegeven betrekkingen de verhouding $^{T_2}/_{T_1} = 4$. De critische temperaturen der beide componenten moeten derhalve tamelijk ver uiteen liggen.

Daar $^{T_1}/_{T_0} = \frac{16}{27}$ is, zoo is T_0 belangrijk hooger dan T_1. Stelt men, zooals in de figuur is gedaan, $T_0 = 1$, dan is $T_1 = 0{,}59$ en $T_2 = 2{,}37$.

b. *Eenige mathematische en numerieke details.*

De plooipuntslijn C_0C_2 raakt in C_0 aan de lijn $x = {}^1/_2$, de curve AC_1 raakt in A aan de lijn $x = 0$. Bovendien raakt de lijn C_0C_2 in D nogmaals de lijn $x = {}^1/_2$, en wel bij $\omega = {}^2/_3$ ($v = 1{,}5\,b$). In C_1 en C_2 heeft geen raking plaats.

Wanneer $\varphi < 1$ wordt, en tot 0 nadert ($^{T_2}/_{T_1}$ wordt dan hoe langer hoe grooter, en nadert tot ∞), dan nadert de curve C_1A hoe langer hoe meer tot de rechte lijn $x = 0$, de curve C_0C_2 tot de in de figuur gestippelde lijn, die tot het laatst toe een duidelijk buigpunt

[1]) Deze Verslagen van 25 Maart 1905, p. 660—663.

blijft vertoonen[1]). Voor waarden van $\varphi > 1$ komt de curve C_0C_2 gedeeltelijk links van de lijn $x = {}^1/_2$ te liggen, en gaat het raakpunt bij D in twee snijpunten over.

Door benadering van (2*b*) en substitutie der gevonden waarden in (1^b) en (3) zijn de volgende punten der beide plooipuntslijnen berekend. (De andere waarden van ω of x zijn òf imaginair òf voldoen niet).

$\underline{\varphi = 1}$

Curve C_0C_2

$x = 0{,}5$	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\omega = 1$	0,49	0,43	0,39	0,36	0,33
$\tau = 1$	1,78	1,98	2,13	2,26	2,37
$\pi = \infty$	6,44	5,75	5,05	4,51	4

Curve C_1A

$\omega = 0{,}33$	0,4	0,5[1])	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$x = 0$	0,021	0,041	0,042	0,023	0,010	0,0017	0
$\tau = 0{,}59$	0,63	0,62	0,51	0,33	0,16	0,042	0
$\pi = 1$	1,15	1,08	0	—3,09	—8,64	—16,9	—27

Men ziet, dat de druk bij punten in de nabijheid van A *negatief* begint te worden. Dit is niets bijzonders; ook bij een enkele stof reiken de buigpunten in de ideale isothermen tot in het gebied der negatieve drukken. Al zijn de drukken op sommige punten der *spinodale* lijn negatief, zoo zijn ze het daarom nog niet op de connodale lijnen.

Het gebied van negatieve drukken op de spinodale lijnen kan men gemakkelijk afgrenzen (zie de gestippelde lijnen in fig. 1) door oplossing der vergelijking (zie (3*a*))

$$2x(1-x) = (\varphi + x)^2 (1-\omega)(2\omega - 1).$$

Stelt men hierin $(1-\omega)(2\omega - 1) = \theta$, dan vindt men:

$$x = \frac{(1-\varphi\theta) \pm \sqrt{1 - 2\varphi(\varphi+1)\theta}}{2+\theta}.$$

Zoo berekent men voor $\varphi = 1$:

$$\begin{array}{rllllll} \omega = & 1 & 0{,}9 & 0{,}8 & 0{,}7 & 0{,}6 & 0{,}5 \\ x = & \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} & \begin{matrix} 0{,}04^5 \\ 0{,}84 \end{matrix} & \begin{matrix} 0{,}07 \\ 0{,}75^5 \end{matrix} & \begin{matrix} 0{,}07 \\ 0{,}75^5 \end{matrix} & \begin{matrix} 0{,}04^5 \\ 0{,}84 \end{matrix} & \begin{matrix} 0 \\ 1. \end{matrix} \end{array}$$

Dat π bij $x = 0$, $\omega = 1$, $\tau = 0$ tot -27 nadert, volgt onmiddellijk uit (3). Want daar, zooals wij aanstonds bewijzen zullen, $\frac{\tau}{1-\omega}$ tot 0 nadert, zoo wordt $\pi = \frac{27}{2}\frac{1}{\varphi^2}\left(-2\varphi^2\right) = -27$, onafhankelijk van de waarde van φ.

---

[1]) Voor deze plooipuntslijn $\varphi = 0$ berekent men gemakkelijk de volgende punten.

$$\begin{array}{lllllll} \omega = 0{,}9 & 0{,}8 & 0{,}7 & 0{,}6 & 0{,}5 & 0{,}4 \\ x = 0{,}507 & 0{,}528 & 0{,}567 & 0{,}623 & 0{,}712 & 0{,}853 \end{array}$$

De vergelijking (2*b*) gaat dan nl. over in de volgende vierkantsvergelijking in $x\omega$:

$$x^2\omega^2(9 - 10\omega + 3\omega^2) - 3x\omega(2-\omega) + 1 = 0.$$

De andere waarde voor x is steeds > 1.

[2]) Het maximum ligt bij $\omega = 0{,}54$; x is dan ongeveer $= 0{,}043$.

Hierbij is op te merken, dat in de onmiddellijke nabijheid van het punt A bij het passeeren van de boven beschouwde grenslijn π uiterst snel aangroeit van — 27 tot $+\infty$; *in* het punt A zelf heeft die overgang natuurlijk plotseling plaats. Immers wanneer $\omega=1$, nadert volgens (3a) π tot $\frac{27}{\varphi^2}\frac{2x(1-x)}{1-\omega}=\infty$, *behalve* in het geval dat x precies $=0$ is, als wanneer (zie verder) $\frac{2x(1-x)}{1-\omega}=0$ wordt, terwijl alsdan de volgende term de eindige waarde — 27 oplevert. Dit volgt ook uit de figuur, omdat de grenslijn, die positieve van negatieve drukken scheidt, *door* het punt A gaat.

Dat op de plooipuntslijn de uitdrukkingen $\frac{x}{1-\omega}$ en $\frac{\tau}{1-\omega}$ voor $x=0$, $\omega=1$, $\tau=0$ bij A tot 0 naderen, volgt uit (2b). Want dit wordt dan, $x=\Delta$ en $1-\omega=\delta$ stellende:

$$1+\varphi\delta^2\left(3-2\frac{\varphi^2}{\Delta}\delta\right)=0,$$

of daar $3\varphi\delta^2$ tegen 1 kan weggelaten worden, $1-2\varphi^3\frac{\delta^3}{\Delta}=0$, waaruit volgt, dat bij het punt A $\frac{\Delta}{\delta^3}=2\varphi^3$, dus eindig blijft. Δ is dus van de orde δ^3, zoodat $\frac{x}{1-\omega}=\frac{\Delta}{\delta}$ inderdaad bij A tot 0 nadert. Hieruit volgt ook de *raking*. En daar volgens (1b) bij $x=0, \omega=1$ τ tot $4(\Delta+\varphi^2\delta^2)=4\varphi^2\delta^2$ nadert (immers Δ is van de orde δ^3), zoo nadert ook $\frac{\tau}{1-\omega}$ bij A tot 0.

Eveneens raakt bij $x={}^1/_2$, $\omega=1$ de plooipuntslijn C_0C_2 aan de lijn $x={}^1/_2$. Want voor $x={}^1/_2(1+\Delta)$, $\omega=1-\delta$ wordt (2b):

$$-\Delta+(\varphi+{}^1/_2)\,\delta^2\left[3-8(\varphi+{}^1/_2)^2\delta\right]=0,$$

hetgeen tot $-\Delta+3(\varphi+{}^1/_2)\,\delta^2=0$ nadert, gevende $\frac{\Delta}{\delta^2}=3(\varphi+{}^1/_2)$, dus weer eindig. Δ is derhalve thans van de orde δ^2, en alzoo $\frac{\Delta}{\delta}$ weer $=0$, wat de raking bij C_0 bewijst.

Ik maak er opmerkzaam op, dat wegens de geringe waarden van Δ een groot stuk van de curve C_0C_2, vanaf C_0 tot iets voorbij het punt D, zeer nauwkeurig kan berekend worden, door voor (2b) te schrijven ($\varphi=1$):

$$-\Delta + {}^3/_2\,(1-\omega)^2\left[3 - 9\,(1-\omega)\,(3\omega - 1)\right],$$

zoodat $$\Delta = {}^9/_2\,(1-\omega)^2\left[1 - 3\,(1-\omega)\,(3\omega-1)\right]$$

wordt. Hieruit volgt bv. bij $\omega = 0{,}9,\ 0{,}8,\ 0{,}7,\ 0{,}6$ voor Δ resp. 0,022, 0,029, 0,004, 0,029.

De raking bij *D*. Zet men in (2*b*) $x = {}^1/_2$, dan wordt $1 - 2x = 0$, en derhalve

$$(\varphi + {}^1/_2)\,(1-\omega)^2\left[3 + 4\,(\varphi + {}^1/_2)^2\,(1-\omega)\,(1-3\omega)\right] = 0\,.$$

Dit geeft behalve $\omega = 1$ (het punt C_0) tevens

$$(1-\omega)\,(3\omega - 1) = \frac{3}{(2\varphi+1)^2}\,,$$

derhalve

$$\omega = {}^2/_3 \pm {}^1/_3\sqrt{1 - \frac{9}{(2\varphi+1)^2}}\,.$$

Voor $\varphi = 1$ geeft dit twee gelijke wortels $\omega = {}^2/_3$, waarmede de raking bij *D* bewezen is. Voor $\varphi < 1$ worden de wortels imaginair, zoodat C_0C_2 alsdan de lijn $x = {}^1/_2$ niet meer snijdt, maar voortdurend rechts daarvan blijft, terwijl bij $\varphi > 1$ altijd twee snijpunten worden gevonden. Zoo is bv. voor $\varphi = 2$ $\omega = {}^{14}/_{15}$ (vlak bij C_0) en $\omega = {}^2/_5$ (liggende op den anderen tak tusschen C_1 en C_2 (zie fig. 2)).

Ten einde het teekenen der verschillende *spinodale* lijnen te vergemakkelijken, is het zeer aan te bevelen de randwaarden van τ voor $x = 0$, $x = 1$, $\omega = 1$, $\omega = {}^1/_3$ vast te stellen. Ook voor $x = {}^1/_2$ is τ gemakkelijk te berekenen. Uit (1*b*) volgt bv. voor $x = 0$, $\varphi = 1$:

$$\tau = 4\omega\,(1-\omega)^2.$$

Dit geeft:

$\omega = 1$	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,333	0,3	0,2	0,1
$\tau = 0$	0,036	0,128	0,252	0,384	0,50	0,576	0,593	0,588	0,512	0,324

Voor $x = 1$ worden deze waarden eenvoudig viermaal grooter, daar dan $(\varphi + x)^2 = 4$ is.

Voor $x = {}^1/_2$ wordt

$$\tau = \omega\,\{1 + 9\,(1-\omega)^2\}\,,$$

gevende:

$\omega = 1$	0,95	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,33	0,3
$\tau = 1$	0,971	0,981	1,09	1,27	1,46	$1{,}62^5$	1,70	1,67	1,62.

Voor $\omega = 1$ wordt eenvoudig

$$\tau = 4x\,(1-x),$$

waaruit volgt:

$x = 0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\tau = 0$	0,36	0,64	0,84	0,96	1	0,96	0,84	0,64	0,36	0,

Eindelijk wordt voor $\omega = {}^1/_3$

$$\tau = {}^4/_3 \left[x(1-x) + {}^4/_9 (x+1)^2 \right],$$

gevende:

$x =$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\tau =$	0,593	0,837	1,07	1,28	1,48	1,67	1,84	1,99	2,13	2,26	2,37.

Uit de teekening blijkt (zie ook boven bij $x = {}^1/_2$), dat de temperatuur vanaf C_0 tot C_2 niet aanhoudend stijgende is, maar vlak bij C_0 een *minimum* vertoont. Daardoor zal de spinodale lijn $\tau = 1$ *niet* door C_0 gaan, maar daar beneden blijven. Het punt C_0, waar τ eveneens $= 1$ is, is een bij die lijn behoorend geïsoleerd punt. Even voorbij C_0 snijden de twee takken van een zelfde spinodale lijn elkaar in een dubbelpunt; voorbij die plaats is het verloop normaal; tusschen C_0 en die snijding heeft de spinodale lijn twee afzonderlijke takken, waarvan er éen het punt C_0 omsluit. De vraag doet zich nu voor, of dit bij elke waarde van φ het geval zal wezen. Lost men uit (1*b*) x op, dan wordt:

$$x^2(2\omega - \omega^2) - x\left(1 + 2\varphi(1-\omega)^2\right) + \left(\frac{\tau}{4\omega} - \varphi^2(1-\omega)^2\right) = 0\,.$$

Dit geeft voor x twee gelijke wortels bij gegeven waarden van τ en ω, wanneer

$$4\varphi(\varphi+1)(1-\omega)^2 + 1 - \tau(2-\omega) = 0$$

is. De waarde van x is dan

$$x = \frac{{}^1/_2 + \varphi(1-\omega)^2}{\omega(2-\omega)}\,.$$

Nu volgt uit de waarde van den boven neergeschreven discriminant, dat deze $= 0$ wordt voor *twee* waarden van ω. Er heeft dus snijding van de beide takken eener spinodale lijn plaats, wanneer die waarden van ω gelijk worden. Uit

$$4\varphi(\varphi+1)\,\omega^2 - \omega\left(8\varphi(\varphi+1) - \tau\right) + \left(4\varphi(\varphi+1) + 1 - 2\tau\right) = 0$$

volgt, dat ω twee gelijke wortels heeft, wanneer

$$\frac{\tau^2}{1-\tau} = 16\varphi(\varphi+1) \quad ; \quad \omega = 1 - {}^1/_8 \frac{\tau}{\varphi(\varphi+1)}$$

is. En daar bij C_0 $\tau = 1$ is, zoo verdwijnt het minimum alleen dan, wanneer in bovenstaande uitdrukking $\tau = 1$ wordt. En dit is blijkbaar alleen het geval bij $\varphi = \infty$, d. w. z. wanneer T_1 en T_2 aan elkaar gelijk mochten zijn. Het minimum in de nabijheid van C_0 zal derhalve in het algemeen steeds aanwezig zijn. Bij $\varphi = 1$ vindt men $\tau = 0{,}970$, $\omega = 0{,}94$, $x = 0{,}506$; bij $\varphi = 2$ wordt gevonden $\tau = 0{,}990$, $\omega = 0{,}98$, $x = 0{,}501$; enz., enz.

Gemakkelijk kan aangetoond worden, dat in de nabijheid van C_1 een dergelijk minimum in ons geval nimmer intreedt. Immers uit (1*b*) volgt met $\tau = \frac{T_1}{T_0} = \frac{16}{27}\varphi^2$:

$$\frac{16}{27}\varphi^2 = 4\omega\left[x(1-x) + (\varphi + x)^2(1-\omega)^2\right].$$

Na substitutie van $x = \Delta$, $\omega = {}^1/_3(1+\delta)$ wordt dit, met verwaarloozing van Δ^2, hetgeen door de uitkomst gerechtvaardigd wordt:

$$(1+\delta)\left[\frac{9}{4}\frac{\Delta}{\varphi^2} + \left(1 + \frac{2\Delta}{\varphi}\right)(1 - {}^1/_2\delta)^2\right] = 1,$$

of daar $\frac{1}{1+\delta} = 1 - \delta + \delta^2 - \ldots$ is, en dus $\frac{1}{1+\delta} - (1 - {}^1/_2\delta)^2 = {}^3/_4\delta^2$:

$$\frac{9}{4}\frac{\Delta}{\varphi^2} + \frac{2\Delta}{\varphi}(1 - {}^1/_2\delta)^2 = {}^3/_4\delta^2,$$

gevende:

$$\Delta = {}^3/_4\delta^2 : \left(\frac{9}{4\varphi^2} + \frac{2}{\varphi}\right) = 3\delta^2 : \left(\frac{9}{\varphi^2} + \frac{8}{\varphi}\right).$$

De spinodale lijn $T = T_1$ raakt dus aan de as $x = 0$ bij elke waarde van φ, en nimmer zal derhalve bij normale stoffen, tenminste bij de door ons aangenomen onderstellingen omtrent a en b, een minimum in de nabijheid van C_1 kunnen optreden, waardoor de spinodale lijnen in de onmiddellijke nabijheid van C_1 dit punt zouden omsluiten.

Ten slotte volgen hieronder nog eenige correspondeerende waarden van x en ω, welke de spinodale lijn $\tau = 1$ ($T = T_0$) in haar verloop bepalen. Door oplossing van de vierkantsvergelijking

$$4\omega\left[x(1-x) + (1+x)^2\,1 - \omega)^2\right] = 1$$

volgt onmiddellijk:

$\omega = 1$	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,33	0,3	0,2	0,1
$x = 0,5$	0,403	0,292	0,227	0,184	0,164	0,182	0,182	0,306	0,679
	0,743	1,004							

Bij $\omega = 0,7$ snijdt deze lijn derhalve de as $x = 1$, en voldoet voortaan slechts eene oplossing. x wordt blijkbaar $= 1$ bij $\omega(1-\omega)^2 = {}^1/_{16}$, gevende $\omega = 0,07$ ongeveer.

Uit de boven afgeleide vergelijking $4\varphi(\varphi+1)(1-\omega)^2 + 1 - \tau(2-\omega) = 0$, welke de voorwaarde voor twee gelijke waarden van x was, vindt men met $\varphi = 1$, $\tau = 1$:

$$8\omega^2 - 15\omega + 7 = 0,$$

waaruit volgt behalve $\omega = 1$, $\omega = {}^7/_8$. Hierbij behoort dan $x = {}^{11}/_{21} = 0,524$.

Tusschen $\omega = 1$ en $\omega = 0{,}875$ vindt men in bovenstaande tabel slechts imaginaire waarden voor x.

Wat de spinodale lijn $T = T_1$ ($\tau = 0{,}59$) betreft, zoo berekent men voor $\omega = 0{,}30$ $x = 0{,}0019$, terwijl bij $\omega = 0{,}40$ $x = 0{,}006$ behoort.

Wat den loop der spinodale lijnen bij groote waarden van v (damptak) betreft, d.w.z. wanneer τ en ω tot 0 naderen, zoo volgt uit (1b) onmiddellijk:

$$\tau = 4\omega \left[x(1-x) + (\varphi + x)^2 \right] = 4\omega \left[\varphi^2 + (2\varphi + 1)x \right].$$

Vervangt men hierin τ door $T/T_0 = T : \frac{{}^1/_2 \alpha^2}{Rb}$, en ω door $\frac{b}{v}$, zoo wordt

$$RT = \frac{2\alpha^2}{v} \left[\varphi^2 + (2\varphi + 1)x \right].$$

Na substitutie van $\varphi = \frac{\sqrt{a_1}}{\alpha}$ wordt dit:

$$v = \frac{2}{RT} \left[a_1 + (a_2 - a_1)x \right].$$

Hieruit volgt derhalve, dat de damptakken der spinodale lijnen in hare v, x-projectie hoe langer hoe meer tot rechte lijnen zullen naderen, die de assen $x = 0$ en $x = 1$ zullen snijden op afstanden, evenredig met de grootheden a_1 en a_2.

5. Beschouwen wij thans het tweede type, dat zich bij $\varphi = 2$ voordoet.

a. *Beschrijving van het geval* $\varphi = 2$ (fig. 2 en fig. 2a).

De beide plooipuntslijnen van fig. 1, nl. C_0C_2 en C_1A hebben elkander bij ongeveer $\varphi = 1{,}43$ ontmoet (zie fig. 4), waarna er twee nieuwe zijn ontstaan, thans C_1C_2 en C_0A. Dit geval, dat men dus bij betrekkelijk groote waarden van φ aantreft, waarbij de verhouding $\frac{T_2}{T_1}$ hoe langer hoe meer tot de eenheid nadert, is het gewone of normale. Het is het *hoofdtype III*, zooals dit in een mijner beide voorgaande Verhandelingen [1]) is beschreven.

Het gebied der negatieve drukkingen op de spinodale lijnen strekt zich thans over een geheele strook van de v, x-voorstelling uit, van $x = 0$ tot $x = 1$, en wordt door de beide stippellijnen (zie fig. 2) van boven en beneden begrensd.

De spinodale lijn behoorende bij $\tau = 1{,}35$ raakt nu aan de kromme C_0A in het punt R_2. Wederom zullen de plooipunten vanaf een

---

[1] l. c. p. 667—669.

punt tusschen R_2 en C_0 tot aan A niet realizeerbaar zijn (zie de Noot in § 4 bij **a.**)

Voorbij R_2 neemt de temperatuur, en daarmede de druk weer af, zoodat in de p, T-voorstelling (zie fig. 2*a*) de curve $C_0 R_2 A$ vanaf R_2 wederom *terugloopt*. In R_2 is de druk reeds negatief, en deze wordt in A wederom $= -27\, p_1$ (zie § 4 bij **b**).

Wanneer $\varphi = 2$ is, vindt men gemakkelijk uit de in § 3 afgeleide betrekkingen, dat alsdan $T_2/T_1 = 2^1/_4$ is, en $T_1/T_0 = {}^{64}/_{27}$. Is dus T_0 wederom $= 1$, dan is $T_1 = 2{,}37$ en $T_2 = 5{,}33$. Thans is T_1 hooger dan T_0.

b. *Eenige mathematische en numerieke details.*

Daar veel reeds in § 4 is afgeleid, zoo kunnen wij met eenige weinige opgaven volstaan.

Van de beide plooipuntslijnen werden de volgende punten berekend.

$\varphi = 2$

$x =$	0	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
$\omega =$	0.33^3	0.39^5	0.40^3	0.41^+	0.41^-	0.40	0.39^+	0.37^4	0.35^9	0.34^7	0.33^8
$\tau =$	2.37	2.87	3.04	3.38	3.70	4.00	4.28	4.60	4.87	5.10	5.33
$\pi =$	1	1.46	1.62	1.90	2.11	2.25	2.32	2.37	2.36	2.33	2.25

Curve $C_1 C_2$

$x =$	0	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$\omega =$	1	0.91	0.81	0.78	0.80	0.85	0.933 en 1
$\tau =$	0	0.15^5	0.81	1.23	1.35	1.26	1.04 en 1
$\pi =$	—27	—17.3	—7.90	—5.16	—4.62	—3.98	49 en ∞

Curve $C_0 A$.

De afscheiding tusschen de negatieve en positieve drukken op de spinodale lijnen is gegeven door

$\omega =$	1	0,9	0,894	0,606	0,6	0,5
$x =$	0	0,31	0,40	0,40	0,31	0
	1	0,50	0,40	0,40	0,50	1

De plaatsen, waar x hier twee gelijke waarden heeft, vindt men gemakkelijk uit de in § 4 gegeven waarde van x. Blijkbaar moet dan $\theta = (1 - \omega)(2\,\omega - 1) = {}^1/_{12}$ zijn. Dit geeft dan $\omega = 0{,}894$ en $0{,}606, = {}^1/_4 (3 \pm {}^1/_3 \sqrt{3})$. Bij $\varphi = 1$ zou $\theta = {}^1/_4$ moeten wezen, en daaraan voldoen geen waarden van ω.

Ter berekening der verschillende spinodale lijnen is weer de kennis der randwaarden van τ gemakkelijk. Men vindt voor $x = 0$:

$v/b = 1/\omega = 1$	1,25	1,50	1,75	2	2,25	2,50	2,75	3
$\tau = 0$	0,51	1,19	1,68	2	2,20	2,30	2,36	2,37

Voor $x = 1$ zijn deze waarden alle $2^1/_4$-maal grooter.

Voor $x = {}^1/_2$ wordt gevonden bij dezelfde waarden van ω:

$\tau = 1 \quad 1{,}60 \quad 2{,}53 \quad 3{,}20 \quad 3{,}63 \quad 3{,}88 \quad 3{,}99 \quad 4{,}04 \quad 4{,}04$

$\omega = 1$ geeft dezelfde waarden als in § 4 bij $\varphi = 1$.

$\omega = {}^1/_3$ geeft:

$x =$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\tau =$	2,37	2,73	3,08	3,41	3,73	4,03	4,33	4,59	4,86	5,10	5,33

6. Wij zullen thans nagaan, waar de in fig. 4 geteekende overgang plaats vindt. (De plaats van het punt P is ook in de figg. 1 en 2 geteekend [1])).

Stellen wij in de vergelijking (2b) der plooipuntslijn $1 - \omega = y$, dan wordt

$$(1-2x) + (x+\varphi)\,y^2 \left(3 + (x+\varphi)^2 \frac{y\,(3y-2)}{x\,(1-x)}\right) = 0 \quad . \; . \; . \quad (a)$$

Nu moet in het te zoeken dubbelpunt $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$ en $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$ zijn, wanneer f het eerste lid van (a) voorstelt. Dit geeft:

$$-2x\,(1-x) + (1-2x)^2 + 3y^2 \left\{(1-2x)\,(x+\varphi) + x\,(1-x)\right\} +$$
$$+ 3\,(x+\varphi)^2\, y^3\,(3y-2) = 0 \quad , \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (b)$$

en, na deeling door $6y\,(x+\varphi)$:

$$x\,(1-x) + (x+\varphi)^2\, y\,(2y-1) = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (c)$$

Substitutie van de waarde van $x\,(1-x)$ uit (c) in (a) geeft:

$$(1-2x) + (x+\varphi)\,y^2 \left(3 + \frac{3y-2}{1-2y}\right) = 0,$$

of

$$(1-2x) + (x+\varphi)\,y^2 \frac{1-3y}{1-2y} = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (a')$$

Wij hebben dus y, x en φ op te lossen uit (a'), (b) en (c). Substitutie van $1-2x$ uit (a'), en $x\,(1-x)$ uit (c) in (b) geeft, na deeling door $(x+\varphi)^2 y$:

$$-2\,(1-2y) + y^3 \left(\frac{1-3y}{1-2y}\right)^2 +$$
$$+ 3y^2 \left\{-y\frac{1-3y}{1-2y} + (1-2y)\right\} + 3y^2\,(3y-2) = 0,$$

d, w. z. na vermenigvuldiging met $(1-2y)^2$:

$$-2\,(1-2y)^3 + y^3\,(1-3y)^2 +$$
$$+ 3y^2\,(1-2y)\left\{-y\,(1-3y) + (1-2y)^2\right\} + 3y^2\,(3y-2)\,(1-2y)^2 = 0,$$

---

[1]) Dit punt P moet meer naar links worden gedacht. In fig. 4 heeft bij het dubbelpunt P geen raking plaats, maar snijding.

waaruit y kan worden opgelost. De bovenstaande vergelijking geeft:

$$-2(1-2y)^3+y^3(1-3y)^2+3y^2(1-2y)(y^2+2y-1)=0,$$

of

$$3y^5-15y^4+29y^3-27y^2+12y-2=0,$$

d. w. z. na deeling door $(y-1)^3$:

$$3y^2-6y+2,$$

gevende:

$$y=1\pm {}^1/_3\sqrt{3}.$$

Daar y blijkbaar niet grooter dan 1 kan zijn, zoo voldoet alleen

$$\underline{y=1-{}^1/_3\sqrt{3}=0{,}4226.}$$

Substitueert men de waarde $x+\varphi$ uit (a') in (c), zoo komt er:

$$x(1-x)-(1-2x)^2\frac{(1-2y)^3}{y^3(1-3y)^2}=0.$$

Daarin gaat de laatste breuk na substitutie van $y=1-{}^1/_3\sqrt{3}$ over in ${}^1/_4(1+\sqrt{3})$, zoodat wij voor x verkrijgen:

$$x(1-x)-{}^1/_4(1+\sqrt{3})\left\{1-4x(1-x)\right\}=0,$$

derhalve

$$x(1-x)={}^1/_4(-1+\sqrt{3}),$$

gevende:

$$x={}^1/_2\left\{1\pm{}^1/_2(\sqrt{6}-\sqrt{2})\right\}=0{,}2412 \text{ of } 0{,}7588.$$

Uit de figuur ziet men onmiddellijk, dat alleen de eerste waarde voldoet, nl.

$$\underline{x={}^1/_2\left\{1-{}^1/_2(\sqrt{6}-\sqrt{2})\right\}=0{,}2412.}$$

De waarde van φ wordt ten slotte gevonden uit (c):

$$(x+\varphi)^2=\frac{x(1-x)}{y(1-2y)}={}^3/_4(2+\sqrt{3}),$$

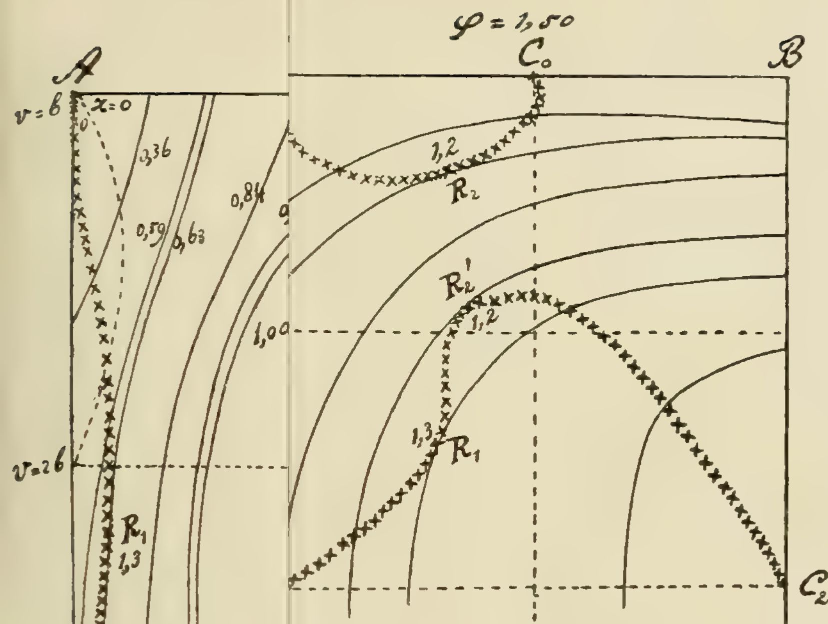
gevende $x+\varphi={}^1/_4(3\sqrt{2}+\sqrt{6})$, derhalve $\underline{\varphi={}^1/_2(-1+\sqrt{2}+\sqrt{6})=1{,}432}$.

Daar $y=1-{}^1/_3\sqrt{3}$, zoo is $\omega={}^1/_3\sqrt{3}$, d.w.z. de snijding heeft bij $v=b\sqrt{3}=1{,}732\,b$ plaats.

Wij herinneren er aan, dat (zie § 3) bij $\varphi=1{,}30$ $T_0=T_1$ was. Bij $\varphi=1{,}43$ is T_0 reeds $<T_1$. Voor $T_1/T_0={}^{16}/_{27}\,\varphi^2$ vinden wij gemakkelijk de waarde 1,215, terwijl voor $T_2/T_1=(1+1/\varphi)^2$ wordt gevonden 2,887.

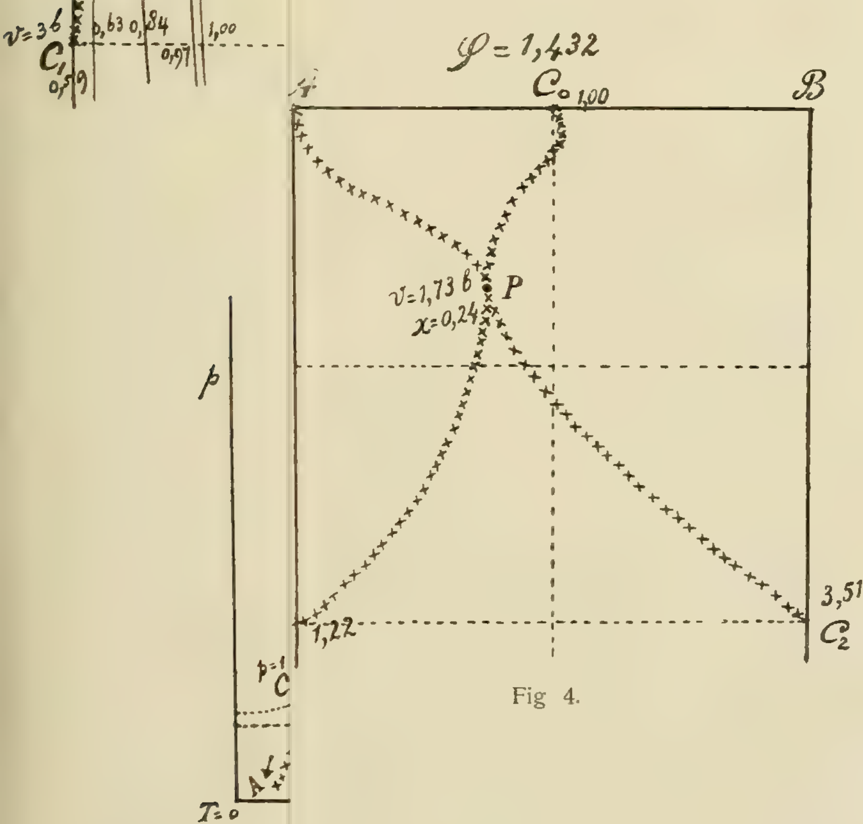
7. Behalve de gevallen, door fig. 1 en 2 voorgesteld, de hoofdtypen I en III vertegenwoordigende, is er nog een belangrijk hoofdtype, nl. II, waarvan ik eveneens in de reeds meermalen geciteerde Verhandeling de uitvoerige beschrijving gaf[1]). De p,T-voorstelling van

[1]) l. c. p. 663—667.



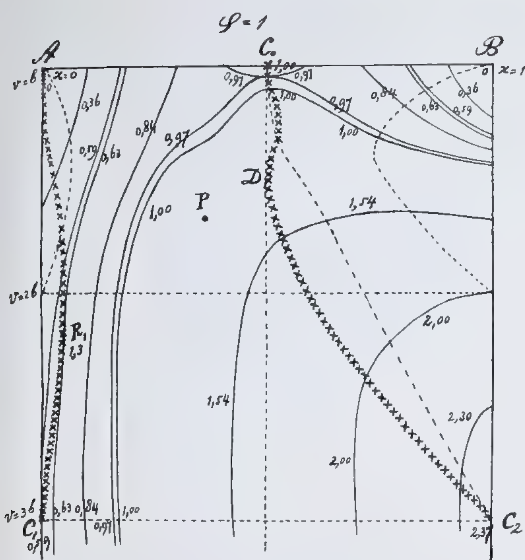
$\varphi = 1,50$
A
C₀
B
v = b
x = 0
3,36
0,84
0,59
0,63
1,2
R₂
R₂'
1,00
1,2
1,3
R₁
v = 2b
R₁
1,3
v = 3b
C₁
0,63
0,84
0,97
1,00
C₂

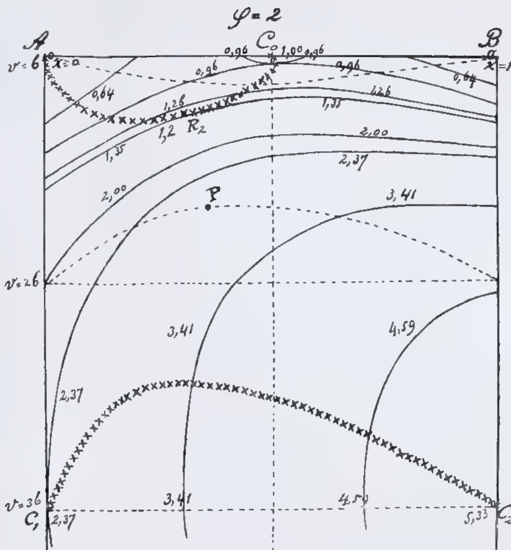
Fig 3.

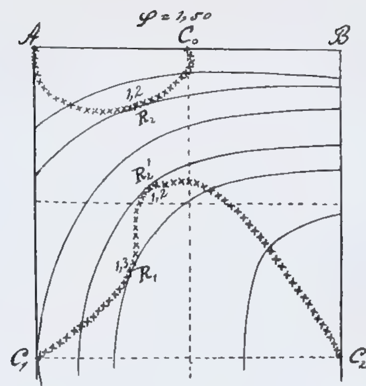


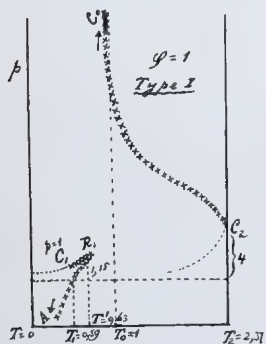
$\varphi = 1,432$
A
C₀
1,00
B
v = 1,73 b
P
x = 0,24
p
1,22
3,51
C₂
p = 1
T = 0

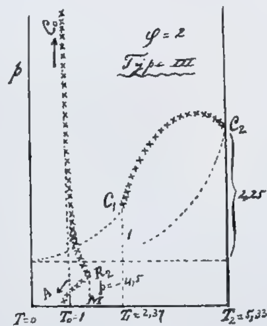
Fig 4.

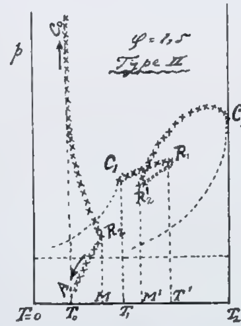

Fig. 1.

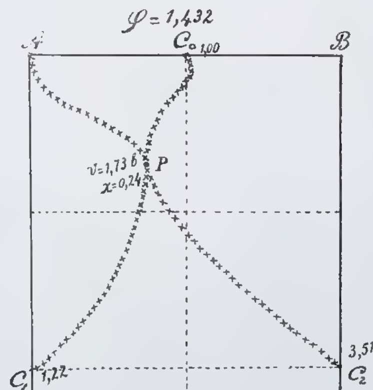

Fig. 2.


Fig. 3.


Fig. 1a.


Fig. 2a.


Fig. 3a.


Fig. 4.

dit geval wordt door fig. 3*a* gegeven. KUENEN trof het o. a. aan bij mengsels van $C_2 H_6$ met aethyl- en eenige hoogere alcoholen. Ook triaethylamin met water is een bekend voorbeeld.

Dit geval zal blijkbaar ontstaan, wanneer de plooipuntslijn C_1C_2 van fig. 2 den in fig. 3 geteekenden vorm aanneemt. Men kan zich nl. voorstellen, dat bij de nadering der beide curven C_1C_2 en C_0A een inbuiging aan de linkerzijde van C_1C_2 kan ontstaan, vooral wanneer b_1 niet $= b_2$ mocht wezen, en het punt C_0 dus meer naar links, naar de zijde der kleine volumina, verschoven was. In elk geval zal de anomaliteit van een der beide componenten, zooals ik in een vroegere Verhandeling aantoonde, aanleiding tot het optreden van dit tweede hoofdtype kunnen geven.

Uit het verloop der verschillende spinodale lijnen ziet men duidelijk, dat van af C_1 de temperaturen eerst toenemen, en wel tot aan de raking bij R_1. De temperatuur (zie fig. 3*a*) is dan T'. Maar tusschen R_1 en R_2', waar de plooipuntscurve opnieuw door een der spinodale lijnen wordt aangeraakt, *neemt* de temperatuur, en dus ook de druk weer *af*, zoodat in de p, T-voorstelling van fig. 3*a* de lijn R_1 R_2' wederom *terugloopt*, evenals in fig. 1*a* de lijn $R_1 A$ en in fig. 2*a* de lijn $R_2 A$, en wel met twee *keerpunten* in R_1 en R_2'.

Hierbij kunnen de punten tusschen R_1 en R_2', en ook die op C_1R_1 en C_2R_2' in de nabijheid van R_1 en R_2' wederom niet gerealizeerd worden, en het gevolg zal zijn het optreden van een driephasenevenwicht [1]).

Zooals ik reeds in een mijner beide voorgaande Verhandelingen opmerkte (l. c. p. 671 onder), moet er ook hier — mits men de temperatuur maar genoegzaam verlaagt — na het samenvallen der beide vloeistofphasen 1 en 2 in de nabijheid van het punt R'_2 wederom splitsing der beide vloeistofphasen intreden, en wel in de nabijheid van het punt, waar een der spinodale lijnen in R_2 de plooipuntscurven C_0A raakt. Ook in de p, T-voorstelling van fig. 3*a* is dit tot uitdrukking gebracht.

Duidelijk ziet men nu bij vergelijking der figg. 1, 2 en 3 het verband der drie hoofdtypen, en den overgang in elkaar. Het verband is daarbij gegeven door den verschillenden loop der beide plooipuntslijnen in fig. 1 en 2, welke (zie fig. 3) *continu* in elkaar kunnen overgaan bij veranderde omstandigheden van kritische gegevens der beide componenten.

---

1) Vergelijk hiermede VAN DER WAALS, Continuiteit II, p. 187, en Deze Verslagen van 25 Oct. 1902, p. 396 e. v.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt een mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„Eenige opmerkingen naar aanleiding der laatste Verhandelingen van* Dr. PH. KOHNSTAMM."

(Mede aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM.)

1. Met belangstelling en instemming las ik de drie Verhandelingen van den Heer KOHNSTAMM over den osmotischen druk [1]). Immers daaruit bleek mij, dat hij het in den grond der zaak geheel met mij eens is. Slechts ten opzichte van een paar punten bestaan afwijkingen — evenwel slechts *schijnbaar*, zooals ik in het volgende zal aantoonen.

Op blz. 782—787 l. c. geeft KOHNSTAMM nl. eveneens een *thermodynamische* afleiding van den osmotischen druk, welke tot een eenigszins ander resultaat schijnt te voeren dan de mijne. Hij vindt nl. ten slotte in den noemer inplaats van v_0 de grootheid $v_x - x\frac{db}{dx}$. [Ik gebruik hier mijne notatie; v_0 is het moleculairvolume van het zuivere oplosmiddel (v_q bij KOHNSTAMM), v_x dat van de oplossing, waarin de opgeloste stof met een concentratie x aanwezig is (v_0 bij K.)]. Maar hij ziet hierbij over het hoofd, dat voor dit laatste in de lijn zijner benaderingen v_0 kan geschreven worden. Immers op blz. 784 wordt een integraal verwaarloosd, o. a. op grond dat $v_x - b$ tot 0 nadert. Hij stelt dus daar $v_x = b$, waardoor $v_x - x\frac{db}{dx} = b - x\frac{db}{dx} =$ $= b - x(b_2 - b_1) = b_1$ wordt. Dit is echter de waarde van b of v, wanneer $x = 0$ is, derhalve v_0.

KOHNSTAMM vindt derhalve geheel hetzelfde als wat ik reeds in 1894 langs vrij wat eenvoudiger weg vond. Bij mijne methode behoeft geen integraal in drie deelen gesplitst te worden, en behoeft niets anders te worden verwaarloosd dan de samendrukbaarheid der vloeistof (wat natuurlijk ook door KOHNSTAMM wordt gedaan), zoodat mijne uitkomst dan ook (behoudens die samendrukbaarheid) *volkomen juist* is, wat niet van die van KOHNSTAMM kan worden gezegd.

2. De boven bedoelde methode is reeds bij herhaling door mij gepubliceerd. [Z. f. Ph. Ch. XV, 1894; Arch. Teyler (Théorie générale), 1898; Lehrbuch der math. Chemie, 1901; Arch. Teyler (Quelques remarques sur la théorie des solutions non-diluées), 1903; en nog zeer onlangs in het Chemisch Weekblad, 1905, N°. 9]. Hier volge de afleiding nog eens weder.

---

[1]) Deze Verslagen, 11 Mei 1905, bl. 781—811.

Is er nl. evenwicht tusschen de oplossing met de concentratie x onder een druk p, met het zuivere oplosmiddel met een concentratie 0 onder den *willekeurigen* druk p_0 (bv. dien van den verzadigden damp, of van den atmospheer, enz.), dan zijn de moleculaire potentialen van het oplosmiddel in beide vloeistofphasen (gescheiden door een semipermeabel, alleen voor het oplosmiddel doorlaatbaar membraan) gelijk. Dus is:

$$\mu(0, p_0) = \mu(x, p) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Maar blijkbaar bestaat de identiteit

$$\mu(0, p_0) = \mu(0, p) - \int_{p_0}^{p} \frac{\partial \mu_0}{\partial p} dp \, .$$

Hierin is $\frac{\partial \mu_0}{\partial p} = v_0$ (beteekenis van v_0, zie § 1). Men heeft dus ook:

$$\mu(0, p_0) = \mu(0, p) - \int_{p_0}^{p} v_0 \, dp \, .$$

Stelt men nu — wat ook Kohnstamm onvoorwaardelijk geoorloofd vindt — v_0 *onafhankelijk van den druk,* dan wordt

$$\mu(0, p_0) = \mu(0, p) - v_0 (p - p_0) \, .$$

Dit substitueerende in (1), verkrijgt men terstond:

$$\pi = p - p_0 = \frac{1}{v_0} (\mu_0 - \mu_x)_p \, , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waardoor de osmotische druk onmiddellijk met het verschil der moleculaire potentialen van het zuivere oplosmiddel en van dat in de oplossing is in verband gebracht, *beide onder denzelfden druk* p.

Men kan nu verder op de gewone wijze voor $\mu_0 - \mu_x$ zijne waarde in de plaats stellen. Men vindt dan, zooals reeds meermalen is afgeleid:

$$- RT \log (1 - x) - \frac{a x^2}{(1 + r x)^2} + RT \log \frac{v_x - b}{v_0 - b_1} \, ,$$

waarin de laatste term dikwijls wordt verwaarloosd, en a en r de bekende beteekenis hebben.

Hiermede is dus de schijnbare afwijking t. o. v. v_0 teruggewezen. Ik sprak derhalve volstrekt niet „te absoluut”, toen ik beweerde, dat in den noemer bij v_0 geen correctieterm behoefde aangebracht te worden (zie Kohnstamm, bl. 787).

3. Bij de doorlezing van Kohnstamm's stukken troffen mij verder nog de volgende, m. i. niet juiste beweringen.

Op bl. 798 staat: „Er blijkt uit de verklaring ten duidelijkste, dat VAN LAAR te ver gaat, wanneer hij beweert, dat men niet van osmotischen druk in een *geïsoleerde* oplossing kan spreken."

Ik blijf dit ten volle handhaven. Immers bij de kinetische verklaring van KOHNSTAMM komt de osmotische druk in een geïsoleerde oplossing *alleen dan* tot stand, wanneer hij daarin semipermeabele wanden of vlakken aanbrengt. Maar dan is het natuurlijk geen geïsoleerde oplossing meer! Wat ik beweer, is niet anders dan dit: Zonder semipermeabel membraam geen osmotische druk. En dit zal KOHNSTAMM toch zeker wel beamen, getuige de aangehaalde vraag van PUPIN, hoe het mogelijk is, dat bv. een $CaCl_2$-oplossing van niet minder dan 53 atm. osmotischen druk in een dun bekerglas zou kunnen bewaard worden, zonder dit uiteen te doen springen! Ik begrijp dus eigenlijk niet goed, wat KOHNSTAMM op mijne bewering kan aanmerken. Daarin zit toch immers het *hart* der kwestie, t. o. waarvan hij het ter anderer plaatse geheel met mij eens (zie bl. 801) blijkt te zijn.

4. Wat KOHNSTAMM verder op bl. 801—803 opmerkt naar aanleiding van het begrip „thermodynamische potentiaal", en wat hij over „tastbare begrippen" in het midden brengt, kan gevoegelijk onweerlegd blijven. Want dat zijn woordenkwesties, die aan het wezen van de zaak niets af- of toedoen. Ieder die met den thermodynamischen potentiaal werkt, bedoelt daarmede de ζ-functie van GIBBS, die immers den toestand in het lichamencomplex volkomen bepaalt, doordat zij bij evenwicht *minimum* moet wezen.

Alleen zij het mij vergund er ten slotte nog op te wijzen, dat de heer KOHNSTAMM mij blijkbaar heeft misverstaan, waar hij het verzoek om voor den osmotischen druk en de kinetische opvatting daarvan „iets anders in de plaats" te geven minder ongeoorloofd vindt dan dit *mij* toeschijnt (zie bl. 805).

Ik sprak nl. van osmotischen druk in een *geïsoleerde* oplossing. En ik schreef er zeer duidelijk bij: er kan niet iets in de plaats gegeven worden voor wat *niet bestaat*. En ik schreef verder, dat de *gewone* (foutieve) *kinetische* opvatting van den osmotischen druk (d. w. z. daar, waar semipermeabele membranen aanwezig zijn) moet worden vervangen door een geheel nieuwe kinetische verklaring, waarbij o. a. het diffusieproces aan het membraan meer op den voorgrond moet worden geplaatst (Ch. Weekbl., 1905, N°. 9).

En waar KOHNSTAMM nu zelf in deze richting (bl. 788—800) een zeer gewaardeerde poging heeft gedaan om den osmotischen druk te verklaren, kan ik tenslotte redenen van tevredenheid hebben, al

heeft hij er dan ook wijselijk van afgezien langs *dezen* weg voor *niet-verdunde* oplossingen een vergelijking op te stellen.

En wat de *thermodynamische* afleiding betreft, daarin is KOHNSTAMM m. i. minder gelukkig geweest; waar hij mijn geheel exacte, toch zoo uiterst eenvoudige afleiding heeft willen vervangen door een indirecte, omslachtige afleiding, waarvan de uitkomst door eenige verwaarloozingen niet eens op volkomen nauwkeurigheid kan aanspraak maken.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt namens den Heer J. J. BLANKSMA eene mededeeling aan: „*Nitratie van symmetrisch nitrometaxylol.*"

(Mede aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM).

Behandelt men sym. dinitrophenol of sym. dinitromethylaniline met salpeterzuurzwavelzuur dan ontstaan het pentanitrophenol resp. pentanitrophenylmethylnitramine [1]). De aanwezigheid der beide nitrogroepen in metastand ten opzichte van de OH- of $NHCH_3$-groep verhindert dus niet, dat nog drie nitrogroepen op de p. plaats en o. plaatsen in de benzolkern worden ingevoerd. Sym. dinitroanisol resp. phenetol geven echter bij nitratie tetranitroanisol resp. phenetol [2]); het waterstofatoom op de paraplaats ten opzichte van de oxyalkylgroep wordt hier niet door NO_2 vervangen. Daar nu de methylgroep bij substitutie in de benzolkern zich in sommige opzichten analoog gedraagt aan de OH en NH_2 (of $NHCH_3$) groepen, scheen het van belang het gedrag van het sym. dinitrotoluol bij nitratie te onderzoeken om na te gaan welken invloed de metastandige NO_2-groepen hier uitoefenen.

Het sym. dinitrotoluol werd daartoe gedurende twee uren met salpeterzuurzwavelzuur op het waterbad verwarmd; de stof bleek echter niet te zijn veranderd. De aanwezigheid der nitrogroepen in metastand ten opzichte van de CH_3-groep verhindert dus het verder invoeren van nitrogroepen op de plaatsen 2, 4 en 6. Wordt evenwel een der NO_2-groepen in sym. dinitrotoluol door broom vervangen, dan gelukt het wel dit lichaam te nitreeren. Het sym. broomnitrotoluol geeft bij behandeling met salpeterzuurzwavelzuur drie isomere trinitrobroomtoluolen, die zich echter moeilijk laten scheiden.

De vraag rees nu, welk resultaat verkrijgt men, wanneer in 't sym. dinitrotoluol een der NO_2-groepen door CH_3 wordt vervangen m. a. w. hoe gedraagt zich het sym. nitro-m-xylol bij nitratie? Het

1) Recueil **21**, 254.
2) „ **23**, 111; **24**, 40.

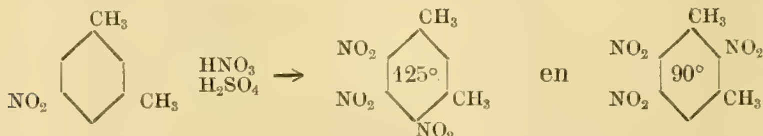
is toch bekend, dat het m-xylol gemakkelijk het 2-4-6-trinitro-m-xylol geeft. Daar nu in het sym. nitro-m-xylol de NO_2-groep in metastand ten opzichte van de CH_3-groepen staat, scheen het niet onmogelijk, dat deze NO_2-groep (evenals de NO_2-groepen in sym. dinitrophenol en sym. dinitromethylaniline) de verdere invoering van NO_2-groepen op de plaatsen 2, 4 en 6 niet zou verhinderen, zoodat men aldus tot het tetranitro-m-xylol zou moeten komen. Daarentegen deed de nitratie van m.nitrotoluol [1]) en sym. dinitrotoluol vermoeden, dat niet vier maar hoogstens drie nitrogroepen zouden worden ingevoerd.

Het sym. nitrometaxylol werd bereid volgens de opgave van Wroblewski [2]).

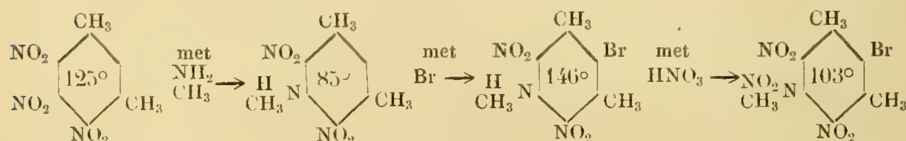
Twee gram van deze stof werden gedurende twintig minuten op 't waterbad met salpeterzuur zwavelzuur behandeld. Bij bekoeling zetten zich lange kleurlooze naalden af. Deze werden over glaswol afgezogen en uit alcohol omgekristalliseerd waardoor lange kleurlooze naalden of staafjes werden verkregen sp. 125°.

De moederloog van de salpeterzuurzwavelzuuroplossing werd in water uitgegoten, hierdoor ontstond een wit vlokkig neerslag. Door omkristallisatie van het neerslag uit alcohol werden mooie ruitvormige kristallen verkregen gemengd met enkele naaldjes; de ruiten smolten bij 90°, de naalden bij 125°. Deze kristallen konden door omkristallisatie uit alcohol gescheiden worden. Zoo werden uit 2 gr. 5-nitro-m-xylol ongeveer 2 gr. van de bij 125° en 500 mg. van de bij 90° smeltende stof verkregen. Uit de analyse bleek, dat beide lichamen de samenstelling hadden van trinitroxylol.

Nu staan in het trinitro-m-xylol sp. 182° bereid door nitratie van m.xylol de nitrogroepen op de plaatsen 2, 4 en 6. We hadden hier dus de twee nog onbekende trinitro-m.xylolen verkregen.

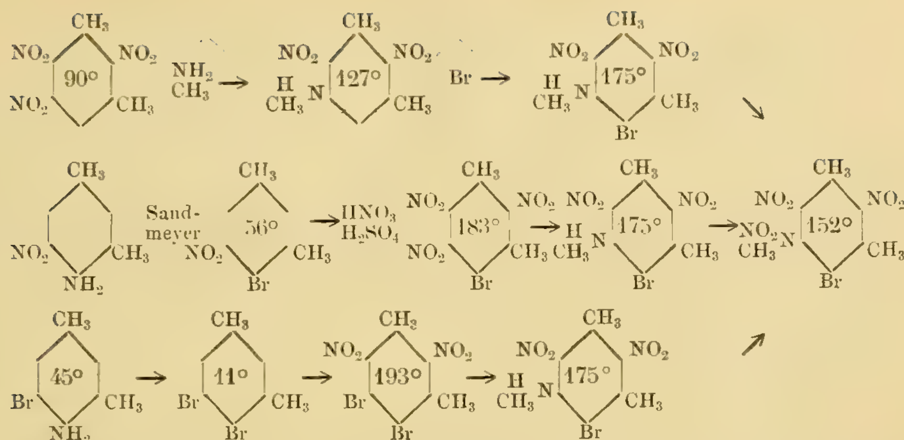


De constitutie bepaling werd volgens onderstaand schema uitgevoerd:



[1]) Hepp. Ann. **215**. 366.

[2]) Onlangs heeft Willgerodt (Ber. **38**. 1473) de bereiding van het sym. nitro-m-xylol uitvoeriger beschreven. Ik had dit preparaat toen reeds volgens Wroblewski's voorschrift (Ann. der Chem. **207**. 94) bereid.

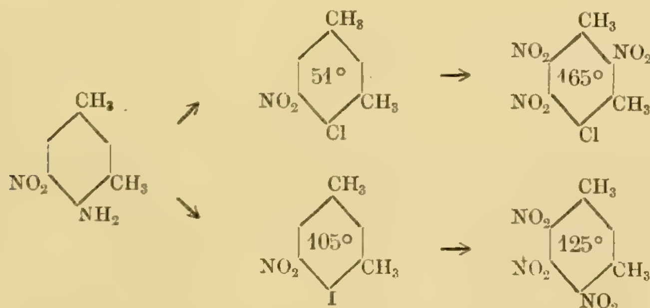


Men ziet dus, dat de stof met sp. 90° het 2-5-6-trinitro-m-xylol is, de verbinding, die bij 125° smelt moet dus het 4-5-6-trinitro-m-xylol zijn.

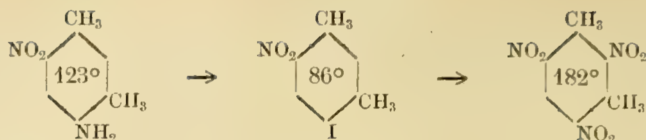
Beide trinitroxylolen bevatten een beweeglijke NO_2-groep; in het trinitroxylol sp. 90° bevindt zich de NO_2-groep 5 onder den invloed van eene ortho- en eene para-standige NO_2-groep, terwijl in het trinitroxylol sp. 125° de NO_2 groep 5 tusschen twee orthostandige NO_2 groepen in staat. Door inwerking van alcoholische ammoniak of methylamine worden deze groepen gemakkelijk door NH_2 of $NHCH_3$ vervangen.

Eigenaardig is nog de vorming van 4-5-6-trinitro-m-xylol uit 4-jood-5-nitro-m-xylol.

Terwijl toch het 4-broom-5-nitro-m-xylol (zie schema hierboven) en het 4-chloor-5-nitro-m-xylol gemakkelijk met HNO_3 1.52 en H_2SO_4 het trinitrochloor(broom)metaxylol geven, geeft het 4-jood-5-nitro-m-xylol het 4-5-6-trinitroxylol waarbij het joodatoom uit de benzolkern wordt verwijderd dus:

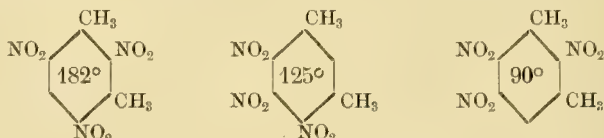


Nadat dit was waargenomen werd ook nog het 4-jood-6-nitro-m-xylol genitreerd. Ook hier werd het joodatoom door NO_2 vervangen en ontstond het 2-4-6-trinitro-m-xylol sp. 182°.



Het 4-chloor (broom) 6-nitro-m.xylol geeft echter bij verdere nitratie het 4-chloor (broom) 2-6-dinitro-m.xylol [1]). Hiermee waren dus twee gevallen geconstateerd waarin een joodatoom door een NO_2-groep werd vervangen terwijl tevens was gebleken, dat Br en Cl onder dezelfde omstandigheden niet door de NO_2groep van hun plaats werden verdrongen [2]).

Vergelijkt men de smeltpunten der drie trinitro-m-xylolen



dan ziet men, dat deze des te hooger liggen, naarmate de plaatsing der nitrogroepen in de kern symmetrischer is, dit komt dus overeen met den regel, dat gewoonlijk van isomere lichamen het smeltpunt des te hooger ligt naarmate het molecule meer symmetrisch gebouwd is.

Ook werd gevonden, dat de oplosbaarheid (in alcohol) der drie isomeren des te geringer is naarmate het smeltpunt hooger ligt [3]).

De heer Jaeger was zoo vriendelijk de kristallen der drie trinitro-m.xylolen te onderzoeken en deelde mij daaromtrent het volgende mee:

2-5-6 *Trinitro*-1-3-*xylol*. $t = 90°$, krist. uit alkohol.

Triklien pinakoïdaal. $a : b : c = 2.8359 : 1 : 0,8510$ met $A = 117°.2^1/_2{}'$. $B = 114°.38'$ $C = 120°.22'$; $\alpha = 100°.54'$ $\beta = 106°.59'$ $\gamma = 117°.51^1/_2{}'$. Vormen: $a = \{100\}$, $b = \{010\}$, $p = \{1\bar{1}0\}$ allen zeer glanzend; $c = \{001\}$, parallel $(c : a)$ gestreept; $r = \{101\}$, $s = \{30\bar{1}\}$, $t = \{20\bar{1}\}$; eindelijk $o = \{1\bar{1}1\}$ zeer smal en dof.

4-5-6-*Trinitro*-1-3-*xylol*. $t = 125°$ krist. uit alcohol.

Monoklien prismatisch. $a : b : c = 0.5950 : 1 : 0.2706$, met $\beta = 88°.11'$. Groote langprismat. kristallen. Vormen $b = \{010\}$ breed; $m = \{110\}$ evenzoo; $a = \{100\}$ smal; $c = \{001\}$ groot; $r = \{101\}$ goed ontwikkeld, $o = \{110\}$ zeer smal. Splijt goed naar r.

2-4-6-*Trinitro*-1-3-*xylol*. $t = 182°$ krist. uit benzol + alcoh. Groote dik prismatische zeer glanz. kristallen; goed gebouwd.

Rhombisch-bipyramidaal. $a : b : c = 0.6587 : 1 : 0.5045$. Vormen

---

[1]) Ber. **24**. 2012.

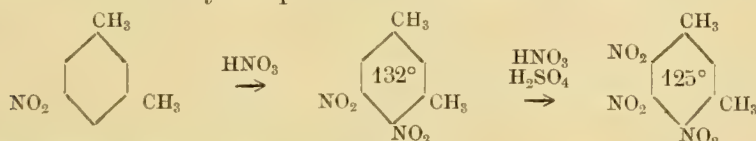
[2]) Vele gevallen waarin COOH, SO_3H, I enz. door Br en dit weer door Cl of NO_2 wordt vervangen, zijn reeds vroeger aangehaald of beschreven. Rec. **21**, 283, 336. **23**, 207.

[3]) Zie Carnelley en Thomson, Journ. Chem. Soc. **53**, 782. Lobry de Bruyn, Rec. **13**. 116.

$a = \{100\}$, $m = \{110\}$, $b = \{010\}$ breed en glanzend; $o = \{122\}$ groot; $r = \{102\}$ smaller; $q = \{012\}$, klein. Zeer volkomen splijtbaar naar b, goed naar a. Optisch assenvlak is $\{001\}$; 1e middellijn is a-as. Zwakke dispersie, schijnbare assenhoek in a monobroomnaphtaline = circa 70°.

Een meer gedetailleerd onderzoek denkt de heer JAEGER later te publiceeren.

Laat men het sym. nitro-m-xylol. met HNO_3 1.52 bij gewone temperatuur gedurende eenigen tijd staan dan ontstaat het 4-5-dinitro-m-xylol. [1]) Giet men de oplossing in water uit, dan ontstaat een wit vlokkig neerslag, dat uit alcohol omgekristalliseerd mooie kleurlooze naalden geeft sp. 132°. Daar dit lichaam bij verdere nitratie met HNO_3 en H_2SO_4 hoofdzakelijk het trinitroxylol sp. 125° geeft moet de NO_2-groep op de plaats 4 zijn ingevoerd, daar toch, wanneer de NO_2-groep op de plaats 2 was ingevoerd, bij verdere nitratie uitsluitend het trinitroxylol sp. 90° had moeten ontstaan.



Een poging om uit het 4-5-6-trinitro-m-xylol het tetranitro-m-xylol te bereiden mislukte. Het trinitroxylol werd bij 150° met HNO_3 1.52 en H_2SO_4 behandeld. De stof verbrandde grootendeels, terwijl eene kleine hoeveelheid kleurlooze kristallen werd verkregen sp. 190°. Deze kristallen losten gemakkelijk op in alcohol of warm water; de oplossingen reageerden sterk zuur, zoodat waarschijnlijk een der CH_3-groepen tot COOH was geoxydeerd. Het tetranitro-m-xylol, dat bij behandeling met alcoholische ammoniak gemakkelijk trinitro-s.xylidine [2]) had moeten geven, werd niet gevonden.

Daar het door DROSSBACH [3]) als trinitro-o-xylol beschreven lichaam volgens NÖLTING [4]) onzuiver trinitro-m-xylol is geweest zijn thans van de 6 mogelijke trinitro-xylolen (o. m. en p.) 4 bekend nl. de drie trinitro-m-xylolen en het trinitro-p-xylol.

Resultaat. Het sym. nitro-m-xylol geeft door behandeling met salpeterzuur het 4-5-dinitro-m-xylol; bij nitratie met HNO_3 1.52 en H_2SO_4 ontstaan twee isomere trinitro-m-xylolen, en wel hoofdzakelijk het 4-5-6-trinitro-1-3-xylol sp. 125° en daarnaast eene geringere hoeveelheid 2-5-6-trinitro-1-3-xylol sp. 90°.

Amsterdam, Mei 1905.

---

1) Een merkbare hoeveelheid 2-5-dinitro-m-xylol werd hierbij niet gevonden.

2) Ber. 28. 2047. Rec. 21. 329.

3) Ber. 19. 2519.

4) Ber. 35. 634.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE biedt een opstel aan van den Heer W. A. VERSLUYS: *„Over den rang der snijkromme van twee algebraïsche oppervlakken."*

(Mede aangeboden door den Heer J. C. KLUYVER).

1. In deze mededeeling stel ik mij voor te bewijzen en eenige toepassingen te geven van de voor mij nieuwe betrekking

$$r = m_1 n_2 + m_2 n_1 - 2\delta - 3\chi, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

waarin r is de rang der snijkromme s van 2 algebraïsche oppervlakken O_1 en O_2, respectievelijk van den graad n_1 en n_2 en van de klasse m_1 en m_2, en bezittend in δ-punten een gewoon contact en in χ-punten een stationnair contact.

Vroeger is door mij bewezen [1]) de volgende uitbreiding van een bekende formule [2])

$$r = n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2) - 2 (n_1 \xi_2 + n_2 \xi_1 + \delta) - 3 (n_1 \nu_2 + n_2 \nu_1 + \chi), \quad . \quad (B)$$

waarin $\xi_1, \xi_2, \nu_1, \nu_2$ de graad der knoop en keerkrommen der beide oppervlakken O_1 en O_2 voorstellen. Formule (A) zal eerst bewezen worden voor het geval, dat O_1 en O_2 ontwikkelbare oppervlakken zijn. Wil men formule (B) toepassen op ontwikkelbare oppervlakken dan moet aan de graad ξ_1 en ξ_2 van de knoopkrommen nog toegevoegd worden de aantallen dubbelbeschrijvenden ω_1 en ω_2, en aan de graad ν_1 en ν_2 van de keerkrommen de aantallen stationnaire beschrijvenden v_1 en v_2. Formule (B) gaat dan over in:

$$r = n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2) - 2 \{n_1 (\xi_2 + \omega_2) + n_2 (\xi_1 + \omega_1) + \delta\} -$$
$$- 3 \{n_1 (\nu_2 + v_2) + n_2 (\nu_1 + v_1) + \chi\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (C)$$

2. Zij $\Delta^2 O$ het tweede pooloppervlak van het ontaarde oppervlak $O_1 + O_2$ genomen voor het willekeurige punt P. $\Delta^2 O$ is van den graad $(n_1 + n_2 - 2)$ en ontmoet de snijkromme s van O_1 en O_2, die van den graad $n_1 n_2$ is, in $n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)$ punten.

Deze snijpunten zijn 1° de drievoudige punten van $O_1 + O_2$ waardoor de snijkromme s gaat en 2° de punten van s waarvoor het raakvlak aan een der beide oppervlakken door P gaat. De drievoudige punten van $O_1 + O_2$ waardoor de snijkromme s gaat zijn de punten waarin een dubbellijn van een der beide oppervlakken het andere oppervlak ontmoet. Deze drievoudige punten zijn dus.

1°. De $(n_1 \nu_2 + n_2 \nu_1)$ punten waarin een keerkromme van een der oppervlakken het andere ontmoet. Deze punten zijn keerpunten op de snijkromme s, zij worden door CREMONA aangeduid als punten λ en

---

1) VERSLUYS, Mémoires de Liége, 3me serie, t. VI, 1904. Sur les nombres Plückériens etc.

2) E. PASCAL, Rep. di Mat. Sup. II, p. 325.

moeten volgens hem tellen voor 3 snijpunten van de knoopkromme, dus hier van de snijkromme s, met $\Delta^2 O$ [1]).

2°. De $(n_1 r_2 + n_2 r_1)$ punten waarin een stationnaire beschrijvende van een der oppervlakken het andere ontmoet. Deze punten zijn ook keerpunten op de snijkromme s, zij worden door Cremona aangeduid als punten r en moeten volgens hem tellen voor 3 snijpunten van de knoopkromme s met $\Delta^2 O$ [2]).

3°. De $(n_1 \xi_2 + n_2 \xi_1)$ snijpunten van O_1 of O_2 met een der knoopkrommen. Volgens Cremona ontmoet in een zoodanig drievoudig punt τ ieder der takken van de knoopkromme eenmaal $\Delta^2 O$ [3]). Er gaan door ieder dezer punten τ 2 takken van s die op $O_1 + O_2$ knoopkromme is, dus telt ieder dezer drievoudige punten voor 2 snijpunten van s met $\Delta^2 O$.

4°. De $(n_1 \omega_2 + n_2 \omega_1)$ knoopen van s waarin een dubbelbeschrijvende van een der oppervlakken O_1 of O_2 het andere ontmoet. Volgens Cremona ontmoet in een zoodanig drievoudig punt r de knoopkromme s 2 maal $\Delta^2 O$ [4]).

Het oppervlak $O_1 + O_2$ bezit nog wel meer drievoudige punten b.v. de keerpunten β van de keerkrommen en deze punten liggen wel op $\Delta^2 O$ maar niet op de snijkromme s en behooren dus niet tot de snijpunten van s met $\Delta^2 O$.

3. Door het punt P gaan m_1 raakvlakken van het oppervlak O_1. Een beschrijvende van O_1 waarlangs een der m_1 door P gaande raakvlakken raakt aan O_1, ontmoet n_2 keer het oppervlak O_2. Elk dezer ontmoetingspunten is een punt op de snijkromme s en is ook gelegen op $\Delta^2 O$. Een zoodanig punt van s en van $\Delta^2 O$ telt volgens Cremona voor één snijpunt. [5]) De kromme s ontmoet dus $\Delta^2 O$ nog $(m_1 n_2 + m_2 n_1)$ keer in punten waarvoor een der raakvlakken door P gaat.

Dit geeft de betrekking:

$$n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2) = m_1 n_2 + m_2 n_1 + 2\{n_1(\xi_2 + \omega_2) + n_2(\xi_1 + \omega_1)\} + \\ + 3\{n_1(v_2 + v_2) + n_2(v_1 + v_1)\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (D)$$

Uit de vergelijkingen (C) en (D) volgt onmiddellijk:

$$r = m_1 n_2 + m_2 n_1 - 2\delta - 3\chi. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

Daar de graad van een ontwikkelbaar regelvlak de rang is van haar keerkromme, kan voor deze formule ook geschreven worden:

$$r = m_1 r_2 + m_2 r_1 - 2\delta - 3\chi.$$

1) Cremona—Curtze, Oberflächen § 108.
2) Cremona—Curtze, loc. cit. § 100.
3) Cremona—Curtze, loc. cit. § 109.
4) Cremona—Curtze, loc. cit. § 101.
5) Cremona—Curtze, loc. cit. § 99.

4. De formule (D) en dus ook de formule (A), welke nu bewezen is voor het geval dat de beide oppervlakken ontwikkelbare regelvlakken zijn, gaat ook nog door als O_1 en O_2 willekeurige algebraïsche oppervlakken zijn. Laat ξ_1 en ν_1 voorstellen de graad van de totale knoopkromme en totale cuspidale kromme van O_1 evenzoo ξ_2 en ν_2 voor O_2. Een der formules van Plücker toegepast op een willekeurige doorsnede van O_1 geeft.

$$m_1 = n_1^2 - n_1 - 2\,\xi_1 - 3\,\nu_1\,,$$

of

$$o = n_1^2 - n_1 - m_1 - 2\,\xi_1 - 3\,\nu_1.$$

Eveneens geeft een willekeurige doorsnede van O_2

$$o = n_2^2 - n_2 - m_2 - 2\,\xi_2 - 3\,\nu_2$$

dus

$$o = n_2\,(n_1^2 - n_1 - m_1 - 2\,\xi_1 - 3\,\nu_1) + n_1\,(n_2^2 - n_2 - m_2 - 2\,\xi_2 - 3\,\nu_2)$$

of

$$n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2) = m_1 n_2 + m_2 n_1 + 2\,(n_1 \xi_2 + n_2 \xi_1) + 3\,(n_1 \nu_2 + n_2 \nu_1) \ldots . (D')$$

waaruit met behulp van formule (B) volgt formule (A) voor de willekeurige oppervlakken O_1 en O_2.

Als O_2 een plat vlak is wordt $n_2 = 1$ en $m_2 = 0$, terwijl de snijkromme s een vlakke doorsnede wordt en de rang r van s overgaat in de klasse van de vlakke doorsnede. De formule (A) geeft dus voor die klasse

$$r = m_1 - 2\,\delta - 3\,\chi.$$

Wat inderdaad de klasse is van een doorsnede van O_1 met een vlak dat O_1 in δ punten gewoon raakt en in χ punten een stationair contact heeft met O_1.

5. Als O_2 een oppervlak van den tweeden graad is en O_1 is van den graad n en van de klasse m, geeft de formule (A) voor den rang van de snijkromme:

$$r = 2\,(m + n) - 2\,\delta - 3\,\chi.$$

Als O_2 een quadratische kegel K^2 is kan deze formule als volgt nog eens ter controle direct bewezen worden.

De rang van de snijkromme s is het aantal harer raaklijnen dat ontmoet een willekeurige rechte dus ook een beschrijvende l van K^2. Elke raaklijn van s, die de beschrijvende l ontmoet, heeft met den kegel K^2 gemeen 3 punten, te weten: de 2 opeenvolgende die zij met s gemeen heeft en haar ontmoetingspunt met l, tenzij dat het ontmoetingspunt samenvalt met het raakpunt aan s. Elke rechte, die met K^2 3 punten gemeen heeft, ligt geheel op K^2. De eenige raaklijnen van s, die l ontmoeten zijn dus de beschrijvenden van K^2, die tevens raaklijnen van s zijn en de raaklijnen aan s in haar snij-

punten met l. De beschrijvende l van K^2 ontmoet O_1, dus ook s, n keer; door ieder dezer snijpunten gaan 2 opeenvolgende raaklijnen van s. Dit geeft dus reeds $2n$ raaklijnen van s, die l ontmoeten.

Raaklijnen van s, die tevens beschrijvenden zijn van K^2, gaan door den top T van K^2 en zijn als raaklijnen van s ook raaklijnen van O_1, en dus gelegen op den raakkegel van O_1 die T tot top heeft. Omgekeerd is iedere gemeenschappelijke beschrijvende van de 2 kegels K^2 en K een beschrijvende van K^2 die met O_1 dus ook met s 2 samenvallende punten gemeen heeft. Een rechte, die met s 2 samenvallende punten gemeen heeft, is of een raaklijn van s of gaat door een dubbelpunt van s. De gemeenschappelijke beschrijvenden van de kegels K^2 en K zijn dus of raaklijnen van s of gaan door dubbelpunten van s. Daar de graad van den raakkegel K gelijk is aan de klasse m van O_1, is het aantal gemeenschappelijke beschrijvenden $2m$. Het aantal raaklijnen van s dat in den top T ontmoet l zal dus zijn $2m$ verminderd met een nog te bepalen getal voor de gemeenschappelijke beschrijvenden, die door een dubbelpunt van s gaan.

Indien K^2 in een punt σ een gewoon contact heeft met O_1 dan is het gemeenschappelijk raakvlak π in σ een raakvlak van O_1 dat door T gaat. π is dus ook een raakvlak aan den kegel K en wel volgens de lijn $T\sigma$. De 2 kegels K^2 en K hebben dus volgens de gemeenschappelijke beschrijvende $T\sigma$ een gemeenschappelijk raakvlak. De lijn $T\sigma$ moet dus voor 2 gemeenschappelijke beschrijvenden tellen van de kegels K^2 en K. Een punt σ is een knoop van s en behoudens in zeer bijzondere gevallen zullen de 2 raaklijnen van s in σ niet samenvallen met $T\sigma$. Voor ieder punt σ moet dus het aantal raaklijnen van s dat door T gaat verminderd worden met 2.

Dat voor ieder punt χ waarin O_1 en K^2 een stationair contact hebben, het aantal beschrijvenden van K^2 die raken aan s, verminderd moet worden met 3, blijkt uit het volgende voorbeeld. Zij O_1 ook een quadratisch oppervlak en zij de snijkromme s een biquadratische niet ontaarde kromme R^4 met een keerpunt χ. Dan telt de lijn $T\chi$ al minstens voor 2 gemeenschappelijke beschrijvenden van de kegels K^2 en K en is weer geen raaklijn in χ aan s of R^4. Telde nu $T\chi$ slechts voor 2 gemeenschappelijke beschrijvenden dan zouden de kegels K^2 en K nog 2 andere beschrijvenden gemeen hebben. Deze 2 laatste kunnen niet 2 opeenvolgende beschrijvenden zijn daar dan R^4 2 dubbelpunten zou bezitten en dus moest ontaarden. Nu is licht in te zien dat deze 2 overblijvende beschrijvenden, raaklijnen aan R^4 of s zijn in punten waarvoor het osculatievlak een stationnair vlak is. R^4 zou dus 2 stationnaire vlakken α moeten bezitten, terwijl een R^4 met keerpunt slechts een stationnair vlak α

bezit [1]). De rechte $T\chi$ moet dus voor 3 gemeenschappelijke beschrijvenden van K^2 en K tellen. Het aantal raaklijnen van s dat ontmoet de lijn l, dus de rang van s, is bijgevolg

$$r = 2n + 2m - 2\delta - 3\chi .$$

6. De wederkeerige poolfiguur s' van de snijkromme s van K^2 en O_1 is een ontwikkelbaar regelvlak omschreven aan een kegelsnede c^2 en aan een oppervlak O' van den graad m en van de klasse n, terwijl de kegelsnede c^2 het oppervlak O' δ keer raakt en χ keer osculeert. Als men voor de kegelsnede c^2 neemt den imaginairen cirkel op oneindig wordt het ontwikkelbaar regelvlak s' het ontwikkelbaar focaalvlak van O'. De rang van s' is dezelfde als die van s. Men heeft dus de stelling.

Het ontwikkelbaar focaalvlak van een oppervlak van den graad m en van de klasse n dat den imaginairen cirkel op oneindig δ keer raakt en χ keer osculeert is van den rang

$$r = 2m + 2n - 2\delta - 3\chi.$$

Is O_1 een ontwikkelbaar regelvlak dan is het raakpunt van een gemeenschappelijk raakvlak, dat een gewoon vlak van O_1 is, altijd een knoop van s [2]). De ontwikkelbare oppervlakken K^2 en O_1 zullen slechts dan een stationnair contact hebben in een punt χ als het gemeenschappelijk raakvlak een stationnair vlak α van O_1 is. De lijn $T\chi$ telt dus voor 4 snijlijnen van den kegel K^2 met den in m vlakken ontaarden raakkegel K. Het is licht in te zien dat de lijn $T\chi$ nu tevens de raaklijn is aan s in het bijzondere keerpunt χ dat een singulariteit is van de orde 2 van de rang 1 en van de klasse 3 [3]). Een stationnair contact χ geeft dus aanleiding tot 4 snijlijnen van K^2 met K waarvan slechts 1 een gewone raaklijn is van s die op K^2 ligt. Ieder punt χ vermindert dus nu ook den rang van s met 3. De weerkeerige poolfiguur van O_1 is een kromme O' van den graad m en van de klasse n. Ieder gemeenschappelijk raakvlak van K^2 en O_1 wordt getransformeerd in een gemeenschappelijk punt van c^2 en O'. Is het gemeenschappelijk vlak een stationnair vlak α van O_1, dan is het gemeenschappelijk punt een keerpunt op de kromme O'. Men heeft dus de stelling:

Het ontwikkelbaar focaalvlak van een vlakke of ruimtekromme van den graad m en van de klasse n en waarvan δ gewone punten en χ keerpunten liggen op den imaginairen cirkel op oneindig is van den rang

---

1) E. Pascal, loc. cit. p. 363.

2) Versluys, Mémoires de Liège, 3me série t. VI. loc. cit.

3) Halphen, Bul. de la Soc. Mat. de France, t. VI, p. 10.

$$r = 2m + 2n - 2\delta - 3\chi.$$

7. Als O'_1 en O'_2 de weerkeerige poolfiguren zijn van de oppervlakken O_1 en O_2 dan zijn O'_1 en O'_2 respectievelijk van den graad m_1 en m_2 en van de klasse n_1 en n_2.

Als de oppervlakken O_1 en O_2 elkaar in δ punten gewoon raken, zijn de gemeenschappelijke raakvlakken in deze δ punten gewone dubbelraakvlakken van hun gemeenschappelijk omhullende ontwikkelbaar regelvlak D[1]). De oppervlakken O'_1 en O'_2 zullen dus ook in δ punten een gewoon contact hebben.

Als de oppervlakken O_1 en O_2 in χ punten een stationair contact hebben, dan zijn de raakvlakken in deze χ punten stationnaire raakvlakken van het ontwikkelbaar regelvlak D[2]). De oppervlakken O'_1 en O'_2 hebben dus ook in χ punten een stationnair contact.

De snijkromme d' der oppervlakken O'_1 en O'_2 is dus volgens formule (A), evenals de snijkromme s, van den rang

$$r = m_1 n_2 + m_2 n_1 - 2\delta - 3\chi.$$

Daar de snijkromme d' de weerkeerige poolfiguur is van het gemeenschappelijk omhullend ontwikkelbaar regelvlak D, zoo is de rang van D gelijk aan den rang van d'. Dit geeft de stelling:

Voor twee willekeurige algebraïsche oppervlakken is de rang van de snijkromme gelijk aan den rang van het gemeenschappelijk omhullend ontwikkelbaar regelvlak.

Hierbij is verondersteld, dat de raakpunten δ en χ op beide oppervlakken gewone punten en de raakvlakken in deze punten gewone raakvlakken zijn[3]).

Delft, Mei 1905.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt eene bijdrage aan: *„Over den geluidsdruk in het Cortisch orgaan."*

Volgens de hypothese HELMHOLTZ-HENSEN wekken de, langs den stijgbeugel in het inwendig oor binnen gedrongen, geluidstrillingen een resonnance in de dwars uitgespannen vezels der membrana basilaris op. Al naar gelang de toonshoogte, geraken nu deze, dan gene vezels in sterke trilling, die aan de zintuigepithelien van het Cortisch orgaan meegedeeld en dan tot prikkel wordt voor bepaalde zenuwvezels. Aan de zenuwvezels, die op die wijze worden getroffen, herkennen wij den toon.

1) VERSLUYS, Mém. de Liège. 3me série t. VI. De l'influence d'un contact etc.

2) VERSLUYS, loc. cit.

3) VERSLUYS, loc. cit.

Dat zoo korte vezels als de dwarsvezels der membrana basilaris op de betrekkelijk lage tonen der menschelijke toonladder kunnen resonneeren, verklaart HELMHOLZ 1°. door den weerstand in vloeistof en weeke celmassa's (cellen van CLAUSIUS); 2°. door de belasting met Cortische bogen, waarop weer een geheel systeem van cellen rust.

Aanvankelijk stelde men zich voor, dat de vezel als een vrij uitgespannen snaar in haar volle lengte trilt. Later is men er de aandacht op gaan vestigen, dat de pars arcuata (het gedeelte, waarover zich de Cortische bogen welven) grootendeels in rust blijft, de pars pectinata (het overig, niet door de bogen bedekte, gedeelte van de snaar) de grootste uitslagen maakt. Dan is echter het verschil in lengte der vezels niet meer voldoende om het verschil in toonshoogte, waarop zij gestemd zijn, te verklaren en moet ook een verschil in spanning [1]) en in belasting worden aangenomen. Slaat men aan mikroskopische praeparaten de verhoudingen gade en bedenkt, dat de bogen min of meer vaste vormsels zijn, dan gewint men alras de overtuiging, dat, de pars arcuata onmogelijk met de lage tonen der hoorbare toonladder zal kunnen meetrillen. Niet de bodemcellen aan haar bovenvlakte vormen hiervoor een beletsel, doch wel de groote vena aan haar ondervlakte. Bovendien ontbreekt de dwarsche vezeling, die in de pars pectinata zoo duidelijk is, in de pars arcuata geheel. De eigenschap te resonneeren, mag met voldoenden grond alleen aan de gespannen en belaste vezels der pars pectinata worden toegekend.

Ik heb getracht om, zoover dit mogelijk is, de omstandigheden, die het Cortisch orgaan aanbiedt, in een model weer te geven. Een horizontale, stalen snaar, $^1/_2$ millimeter dik en iets langer dan een meter, stelt een dwars uitgespannen vezel der membrana basilaris voor. Daarop rust aan een der einden een houten nabootsing der Cortische bogen. Het andere uiteinde is dwars op de trillingsrichting aan het trillend been van een electrisch gedreven stemvork bevestigd. Wanneer men nu de Cortische bogen voldoende bezwaart (door sponsen of, bij demonstraties, door een uitgehold met een teekening beplakt plankje) en verder door een mikrometerschroef de spanning van de snaar regelt, is het mogelijk het systeem op de stemvork te doen resonneeren, zoodat bij kleine uitslagen van de vork de uitslagen der pars pectinata bijzonder groot worden.

In de eigenlijke studieproeven is het aanbevelingswaard op de houten Cortische bogen stiften aan te brengen, waarop men sponzen

---

[1]) A. A. GRAY, Journal of anat. and physiol. 1900, Vol. 34, p. 324.

en sponsjes in allerlei standen steken kan. Zoolang de sponzen droog zijn trilt het geheele stelsel mee. Druppelt men er echter water op, zoodat de sponzen zich daarmee volzuigen en zwaar worden, dan komt het dempende systeem tot rust en vormt zich een knoop ter plaatse van den voet van den buitenpijler. Men kan er voor zorgen, dat de snaar niet te sterk inzakt, door de bevestiging der Cortische bogen aan het vaste eindpunt iets naar boven te laten veeren. Het bewegelijke punt der bogen wordt los op de snaar gezet. Hoogstens make men de steunvlakte met was iets kleverig. Het kost soms eenige moeite alleen vertikale bewegingen van de snaar te verkrijgen, maar door het vaste steunpunt van de snaar voor- en achterwaarts te bewegen, gelukt dit toch steeds.

Dan constateert men :

1°. breede uitslagen der pars pectinata
2°. onbeweeglijkheid der pars arcuata
3°. onbeweeglijkheid der Cortische bogen
4°. onbeweeglijkheid der belastende massa.

Deze onbeweeglijkheid is uit den aard der zaak niet absoluut, integendeel, bodem, tafel, alles in de kamer, trilt onder den invloed der stemvork, maar de bewegingen zijn oneindig klein in vergelijking van de excursies der pars pectinata en zij zijn bovendien zoo onbeteekenend, dat een photographie van de, door ons onbeweeglijk genoemde, deelen volkomen scherp uitvalt. Op diezelfde photographie ontwaart men de pars pectinata in de uiterste standen, die zij met breede amplitude bereikt.

De voorwaarden, waaraan het model is onderworpen, zijn opzettelijk zoodanig gekozen, dat zij in groote trekken beantwoorden aan die, welke in het Cortisch orgaan feitelijk worden aangetroffen. Dit volmaakt na te bootsen is onmogelijk, maar binnen de grenzen van technische uitvoerbaarheid is hier, zonder voorop gevatte meening, bereikt, wat met de gewone hulpmiddelen van het laboratorium bereikbaar is. Gesteld nu, wij hebben recht in het beschreven model een min of meer gelukkige afbeelding der werkelijkheid te zien, en met name zijn wij gerechtigd dit naar de wijze van belasting aan te nemen, dan volgt hieruit, dat ook in het orgaan zelf, zoowel de Cortische bogen als de deze belastende cellen in rust blijven. Doch dan vervallen ook alle sinds lang breed uitgesponnen voorstellingen over het aanstooten der wimpers van de haarcellen aan de membrana tectoria, over het ombuigen der wimpers, enz. Er heerscht rust in het stelsel van bogen, een meetrillen van deze is van zelf uitgesloten.

Toch behoeft de overdracht van prikkels, die men door het mee-

trillen der haren verklaard waande, nog geen mysterie te blijven, indien men acht slaat op de werking van den geluidsdruk.

Lord RAYLEIGH [1]) heeft in een opstel „the pressure of vibrations" een eenvoudig geval behandeld, dat met het onze haast identisch is. Het is het geval van een snaar, zelf onbegrensd, maar trillend tusschen 2 ringen, een vast en een verschuifelijk. Bij het trillen wordt de bewegelijke ring naar buiten, naar het uiteinde toe gedrukt, en wel met een gemiddelde kracht $F = \frac{E}{l}$, indien E de energie der trilling, l de lengte van de snaar is.

De voet van den buitensten pijler verkeert in het geval van den verschuifelijken ring. Volgens RETZIUS is de pijler opgenomen in de halfvaste celmassa van de bodemcel; uit deze cel zou hij ontstaan en met deze een geheel vormen. Daarmee is tegelijkertijd een bevestiging en een geringe verplaatsbaarheid in de cel-materie verkregen.

De pijler ligt echter niet alleen tegen de vezel aan, maar hij drukt door de inertie der groote cel-massa's, waarmee hij verbonden is, ook op de vezel, zoodra deze bewegingen gaat uitvoeren. De trillende vezel moet dus op die plaats een knoop aanbieden en de belasting zelve zal, het kan niet uitblijven, tijdens het trillen van grooten invloed op de spanningsverhoudingen zijn.

Ean dubbele functie neemt de pijler dus op zich: 1°. die van een bewegelijken ring van RAYLEIGH, 2°. die van den overbrenger der inertie van een dempende en belastende massa. In zijn eerste hoedanigheid ontvangt hij een druk modiolus-waarts, een druk, die volgens RAYLEIGH's formule volkomen meetbaar is.

Aan het model laat zich deze druk zelfs demonstreeren. Wij hebben daartoe de pijlers weggenomen en het voetpunt van den buitenpijler, dat de snaar een knoop geeft, vervangen door een koperen lamelle, met een spleet voorzien. De gespleten lamelle omvat als een miniatuur-vorkje de snaar. Op die wijze blijft de knoop gehandhaafd. Daar de lamelle 19.5 cm. lang en 0.1 cm. dik is, bezit zij een zekere massa, die door de lamelle normaal op de snaar te stellen niet op de snaar drukt, maar een duidelijke demping geeft, zoodra de snaar trilt.

De lamelle is daarenboven ter plaatse van haar bevestiging over een lengte van 6 cm. aanmerkelijk dunner (dikte ± 0.02 cm.) en dus veerend gemaakt. Het gevolg van een en ander is, dat de lamelle, hoewel nauwkeurig in den knoop van de trillende snaar geplaatst, iets naar buiten zal afwijken, zoodra de uitslagen aanzienlijk genoeg

---

[1]) Lord RAYLEIGH, Philosoph. Magazine (6). III. 1902. p. 339.

zijn geworden. Wel is waar is de kracht, waarmee het vorkje naar buiten wordt gedreven uiterst gering. Dienovereenkomstig bedroeg de afwijking bij een amplitude der snaar van 0.4 cm. (halve amplitude) niet meer dan 3 mm. Een zwiepen van het afwijkende vorkje valt gelukkigerwijze haast niet op te merken, zoodat de nieuwe stand gemakkelijk photographisch kan worden vastgelegd en kan worden vergeleken met den ruststand, die weer dadelijk wordt ingenomen, wanneer de snaar ophoudt te trillen. In aansluiting hieraan is eene meting der kracht mogelijk. Het heeft echter van uit een physiologisch standpunt geen zin haar aan het model feitelijk uit te voeren, maar belangrijk zou het zijn, wanneer men haar onder de werkelijke verhoudingen kon doen plaats hebben, *want deze druk moet de naaste oorzaak wezen van het hooren.* Gemakkelijk is dit in te zien, wat de zintuigelijke elementen aan den modioluskant der pijlers betreft.

De geluidsdruk, die aan den voet van deze buitenpijlen aangrijpt is, in de richting van de snaar, dus modioluswaarts, gericht. Hij heeft een decomponente in de richting van den pijler zelf. Daardoor wordt de buitenpijler die met zijn boveneinde los tegen het capitulum van den binnenpijler aandrukt, parallel aan zichzelf verplaatst en de cellen, aan den modioluskant van het systeem, moeten noodzakelijkerwijze, zij het ook in geringe mate, worden samengeperst. De druk, die zij ondervinden is òf geheel continu òf periodiek zwak veranderlijk. Aanvankelijk aan den voet van den pijler, wisselt de druk van maximum, bij extremen uitslag van de snaar, tot nul, in den evenwichtsstand. Verderop in het systeem zullen deze verschillen waarschijnlijk grootendeels zijn vereffend, al moge er ook iets van blijven bestaan. De druk is echter ten allen tijde positief; hij wordt nooit negatief, gelijk het geval zou zijn, indien de Cortische bogen en de belastende cellen de trillingen van de snaar volgden. Nu zij in rust verkeeren, kan de druk, welke zich in de zintuigelijke cellen aan den modioluskant van den binnenpijler openbaart, nimmer anders werken dan in denzelfden zin en wel modioluswaarts gekeerd. Het is zeer wel mogelijk, dat ook de haren der haarcellen daarvan den invloed ondervinden. Ook dan zal die uitwerking zijn in één zin.

Iets minder eenvoudig is de zaak voor de aan de binnenzijde van de buitenpijler gelegen zintuigelijke elementen. Deze ondervinden, naar het mij voorkomt, van den in de weeke celmassa der bodemcel vastgehouden buitenpijler geenerlei druk. Daarentegen is een dergelijke druk wel aanwezig van de zijde der Hensensche cellen en ook eenigermate van de zijde der steuncellen.

Het staat ons vrij deze celgroep, die zich aan de buitenzij der direct zintuigelijke elementen bevindt, eveneens op te vatten als een

Rayleigh'sche ring. Te eerder zullen wij dit moeten beproeven, omdat bij de vogels de pijlers ontbreken en wij in deze vormsels dus niets wezenlijks hebben te zien. Willen wij trachten in het Cortisch orgaan een analogon van Rayleigh's verschuifelijken ring terug te vinden, en in abstracto is het steeds geoorloofd zulk een analogie op te sporen, dan zal men zich nimmer uitsluitend tot de bogen mogen beperken. Immers deed men dit, dan zou daarmee tevens aan de analogie hare wezenlijke beteekenis voor de physiologie van het hooren zijn ontnomen.

Welnu, ook de Hensen'sche cellen dan kunnen als een Rayleigh'sche verschuifelijke ring worden beschouwd. Ook zij rusten met een betrekkelijk smallen voet op de vezels der membrana basilaris, dicht bij den pijlervoet, wanneer men het menschelijk gehoororgaan bestudeert. Ook zij zullen door haar inertie een dempenden en belastenden invloed op de trillende vezels uitoefenen. Ook zij zullen een betrekkelijken knoop teweeg brengen en door de trilling ter zijde, modioluswaarts, worden verschoven. Maar wanneer dit het geval is, beknellen zij ook de zintuigelijke elementen, die tusschen haar en den pijler zijn gelegen [1]).

Behalve deze zijdelingsche druk, die de cellen zelf ondergaan, is het niet geheel uitgesloten, dat ook nog de haren aan een druk onderworpen zijn, hun nu geworden door tusschenkomst van de lamina reticularis, die een geheel uitmaakt met de capitula der pijlers. Deze druk zal hen dan met iets wisselende kracht, maar steeds in positieven zin tegen de membrana tectoria aandrukken.

Envoudiger dan voor het menschelijk gehoororgaan, kunnen al deze redeneeringen voor dat der vogels zijn. De pijlers ontbreken dan en alleen de zintuigelijke elementen en de steuncellen worden gevonden. Ook dit geheel ligt ter zijde op de vezels der basilairmembraan en moet een zijdelingschen geluidsdruk ondervinden.

De hier ontwikkelde, van de gewone wijze van zien afwijkende, beschouwing, heeft het gewichtige voordeel, dat zij het hooren tot de perceptie van een druk terugbrengt. De mechanische werking der trilling, die in den ouden vorm der Helmholtz—Hensen'sche theorie vibratorisch, afwisselend positief en negatief is, wordt nu een permanente druk, wel is waar nog van eenigszins wisselende sterkte, maar ten allen tijde in denzelfden zin, altijd positief. Hooren wordt het volkomen analogon van tasten, en alle ervaringen, welke men voor

---

[1]) Voor punten binnenwaarts van den knoop kan men ook op elementaire wijze aantoonen, dat zich daar bevindende éénzijdig aangebrachte massa's voortdurend stooten ondervinden, die een permanente krachtcomponente knoopwaarts hebben.

den laatsten zin heeft opgedaan, kan men trachten mutatis mutandis in de physiologie van het hooren terug te vinden.

Ook kleine nevenvoordeelen worden door de nieuwe opvatting verkregen.

In de eerste plaats wordt de eenvoudige juxtapositie der pijlerhoofden, (zonder een gewricht, gelijk de gehoorbeentjes bezitten, te vertoonen) verklaard. Voor een steeds positieven druk is dit toereikend, voor een trilling niet. In de tweede plaats de wisselende vormen en aspecten, die de membrana tectoria in de praeparaten aanbiedt. Onbegrijpelijk zijn deze, wanneer zij een integreerend onderdeel van het orgaan betreffen, hoogst eenvoudig verklaarbaar intusschen, wanneer, hetgeen wij in de praeparaten zien, slechts een gecoaguleerde colloide of elastische massa is.

Eindelijk is onze opvatting geenszins gebonden aan de Helmholtz-Hensen'sche theorie. Ook voor hen, die de laatste voor de Ewald'sche theorie zouden willen verruilen, is zij aannemelijk. Immers Lord Rayleigh behandelt in zijn opstel ook het geval van een trillende membraan: " but a membrane with a flexible and extensible boundary capable of slipping along the surface, provides for two dimensions. If the vibrations be equally distributed in the plane, the force outward per unit length of contour will be measured by one-half of the superficial density of the total energy".

Men zou de leer van den geluidsdruk dus ook op een membraan, gelijk J. R. Ewald zich die denkt, kunnen toepassen. Zijn membraan beantwoordt echter niet aan de voorwaarden door Rayleigh genoemd, zoodat zich de quantitatieve verhoudingen niet zoo gemakkelijk laten overzien, als in het boven ontwikkeld geval.

Wat ten slotte de moderne hoortheoriën betreft, die ik de pulsatorische zou willen noemen — omdat zij uitsluitend de uitbochtingen der membrana basilaris in het oog vatten, die de zuigerbeweging van den stijgbeugel teweeg brengt — op deze is de hypothese van den geluidsdruk uit den aard der zaak niet toepasselijk. Immers met opzet verwaarloozen deze theoriën de vibratorische bewegingen der kleinste deeltjes en houden alleen rekening met het massale resultaat. Verliest men echter het wezenlijke eener trilling uit het oog, dan is het duidelijk, dat men ook het recht verbeurt de eigenschappen eener trilling toe te passen. Van geluidsdruk kan dan m. i. geen sprake zijn.

Gelijk den lezer duidelijk zal zijn geworden, was het uitgangspunt onzer beschouwing het vermoedelijk volmaakt in rust blijven der zona arcuata en der haar overwelvende bogen. Op anatomische gronden is dit uiterst waarschijnlijk. Mocht het intusschen later

blijken, dat deze rust niet absoluut, maar slechts betrekkelijk is, zoo geldt het bovenstaande evenzeer en in onverzwakte mate. Slechts één bedenking zou dan rijzen, nl. het geringe bedrag van den geluidsdruk. Men zou dit dan hebben te plaatsen tegenover een ander gering bedrag, dat der mogelijke beweging der haarcellen. Een quantitatief vraagstuk alzoo. Doch ook in dat geval zouden de beide krachten: de drukkracht en de stootkracht, elkaar geenszins uitsluiten. Zij zouden beide naast elkaar aanwezig moeten zijn. Voorloopig geven wij er echter de voorkeur aan, door het aannemen van onbewegelijkheid, de stootkracht te verwaarloozen en alleen de drukkracht te behouden.

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt een mededeeling aan: *„Over bundels van algebraïsche oppervlakken".*

1. Laat gegeven zijn een bundel (F^n) van oppervlakken F^n van den n^{en} graad, die elkaar doordringen in de basiskromme σ.

De hoofdraaklijnen in een punt S van σ aan de oppervlakken van (F^n) vormen een kubisch kegelvlak, dat de raaklijn s aan σ tot ribbe heeft.

Immers, wordt (F^n) door

$$a_x^n + \lambda b_y^n = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (1)$$

aangewezen, en zijn y_k de coördinaten van S, dan levert de substitutie $x_k = y_k + \varrho z_k$, in verband met $a_y^n = 0$ en $b_y^n = 0$, voor een punt Z op een hoofdraaklijn de voorwaarden

$$a_y^{n-1} a_z + \lambda b_y^{n-1} b_z = 0 \text{ en } a_y^{n-2} a_z^2 + \lambda b_y^{n-2} b_z^2 = 0,$$

zoodat de meetkundige plaats der in S rakende hoofdraaklijnen tot vergelijking heeft

$$a_y^{n-1} b_y^{n-2} a_z b_z^2 - a_y^{n-2} b_y^{n-1} a_z^2 b_z = 0 \quad . \; . \; . \; . \; (2)$$

Is Z een vast, Y een veranderlijk punt, dan stelt deze vergelijking een oppervlak van den graad $(2n-3)$ voor, dat op σ de punten S bepaalt, welke raakpunten zijn van hoofdraaklijnen door Z.

De hoofdraaklijnen in punten der basiskromme vormen een congruentie van de orde $n^2(2n-3)$ *en de klasse* $3n^2$.

Daar de buigraaklijnen van een bundel vlakke krommen c^n een omhullende van de klasse $3n(n-2)$ vormen, is de *stralencomplex der hoofdraaklijnen* van F^n van den graad $3n(n-2)$.

2. Een hoofdraaklijn t_3 in S wordt vierpuntige raaklijn t_4, als

voor een op haar gelegen punt Z nog de betrekking $a_y^{n-3} a_z^3 + \lambda\, b_y^{n-3} b_z^3 = 0$ geldt. De in S rakende rechten t_4 behooren dus tot het biquadratische kegelvlak

$$a_y^{n-1} b_y^{n-3} a_z b_z^3 - a_y^{n-3} b_y^{n-1} a_z^3 b_z = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Daar de kegelvlakken (2) en (3) de raaklijn s, voorgesteld door

$$a_y^{n-1} a_z = 0 \;, \quad b_y^{n-1} b_z = 0 \;, \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

gemeen hebben, zal S raakpunt zijn van *elf vierpuntige raaklijnen.*

De vergelijkingen (2) en (3) stellen, als $a_y^n = 0$ en $b_y^n = 0$ is, de figuur voor, welke gevormd wordt door het raaklijnenoppervlak (s) van σ en het regelvlak τ_4 der rechten t_4, die hun raakpunt op σ hebben.

Om den graad te bepalen van τ_4, zoek ik het aantal snijpunten der bedoelde figuur met de rechte $z_3 = 0$, $z_4 = 0$. Substitutie in (2) en (3), en eliminatie van z_1 en z_2, levert dan een vergelijking, die de coëfficienten in (2) en (3) achtereenvolgens in de graden 4 en 3 bevat. Derhalve is de resultant in de coördinaten y van den graad $4(2n - 3) + 3(2n - 4)$ of $14n - 24$. Het aantal snijpunten is dus $2n^2(7n - 12)$.

Dezelfde handelwijs toepassende op (4), vind ik voor den graad van (s) het bekende getal $2n^2(n - 1)$.

De vierpuntige raaklijnen, die hun raakpunten op de basiskromme σ hebben, vormen een regelvlak van den graad $2n^2(6n - 11)$, *waarop σ elfvoudig is.*

Voor $n = 3$ gaat dit regelvlak over in de meetkundige plaats der rechten op de exemplaren van een (F^3), dus in het regelvlak der trisecanten van σ^9, dat van den graad 42 is. Voor $2n^2(6n - 11)$ vindt men nu 126, wat in overeenstemming is met het feit, dat elke trisecante voor drie punten S als rechte t_4 dienst doet.

Op elk oppervlak F^n vormen de raakpunten P_4 van vierpuntige raaklijnen t_4 een kromme van den graad $n(11n - 24)$. Daar σ blijkbaar een elfvoudige kromme is van de m. pl. der tot de F^n van den bundel behoorende raakpunten P_4, heeft deze m. pl. met elk F^n gemeen een m. pl. van den graad $n(11n - 24) + 11n^2$.

De raakpunten van vierpuntige raaklijnen vormen een oppervlak van den graad $2(11n - 12)$.

Voor $n = 3$ vindt men weer het trisecantenregelvlak van den graad 42.

3. Daar de raaklijnen t_3, die door een punt Z gaan, een kegelvlak van den graad $3n(n - 2)$ vormen, en twee hoofdraaklijnen

hun raakpunt in Z hebben, is de m. pl. der raakpunten P_3 van de rechten t_3, die Z bevatten, een kromme van den graad $3n(n-2)+2$, met dubbelpunt in Z.

Elke dier rechten t_3 snijdt het door haar geosculeerde oppervlak F^n nog in $(n-3)$ punten Q. De m. pl. der punten Q is een kromme van den graad $3n(n-2)(n-3)+(n^2+2)(n-3)$ of $2(n-3)(n-1)(2n-1)$. Immers, door Z gaan $(n^2+2)(n-3)$ raaklijnen t_3, welke het door Z aangewezen oppervlak elders osculeeren [1]).

Om het aantal ε der coïncidenties van P_3 met Q te vinden, gebruik ik de bekende formule

$$\varepsilon = p + q - g,$$

welke te voorschijn komt, als men de puntenparen P, Q door vlakken van een bundel projecteert. Daar elk punt P tot $(n-3)$ paren behoort, is $p = (3n^2 - 6n + 2)(n-3)$. Verder is $q = 2(n-3)(n-1)(2n-1)$, terwijl het aantal rechten PQ rustende op een as natuurlijk gelijk is aan $3n(n-2)(n-3)$. Dus is $\varepsilon = 2(n-3)(2n^2-3n+2)$; even groot is nu het aantal vierpuntige raaklijnen door een gegeven punt.

Het aantal rechten t_4 in een gegeven vlak is even groot als het aantal undulatiepunten op de krommen c^n van een bundel; dit aantal heb ik in een vorige mededeeling bepaald [2]).

De vierpuntige raaklijnen vormen een congruentie van de orde $2(n-3)(2n^2-3n+2)$ *en van de klasse* $\frac{9}{2}(n-3)(n^3+n^2-8n+4)$.

4. Wil men de bovenstaande coïncidentieformule toepassen op de paren van snijpunten Q, Q' op de rechten t_3 door Z, dan heeft men te substitueeren $p = q = 2(n-3)(n-1)(2n-1)(n-4)$ en $g = 3n(n-2)(n-3)(n-4)$, want elk punt Q behoort tot $(n-4)$ paren, en elke rechte t_3 draagt $(n-3)(n-4)$ paren. Men vindt dan $\varepsilon = (n-3)(n-4)(5n^2-6n+4)$, dus het aantal raaklijnen $t_{3,2}$ door het punt Z.

In de boven aangehaalde mededeeling heb ik het aantal rechten bepaald, welke met een kromme van een bundel (c^n) een driepuntige en tevens een tweepuntige aanraking hebben.

De twee-driepuntige raaklijnen vormen een congruentie van de orde $(n-3)(n-4)(5n^2-6n+4)$ *en van de klasse*

$$\frac{1}{2}(n-4)(n-3)^2(10n^4+35n^3-21n^2-80n+20).$$

---

[1]) Zie Cremona—Curtze, Oberflächen, blz. 66.

[2]) „Over lineaire stelsels van algebraïsche vlakke krommen". (Zittingsverslag van 22 April 1905).

5. Elke hoofdraaklijn t_3, die haar osculatiepunt heeft in een punt S der basiskromme, draagt nog $(n-3)$ snijpunten Q met het door haar geosculeerde oppervlak F^n. Daar S raakpunt is van 11 vierpuntige raaklijnen, zal de m.pl der punten Q in S een elfvoudig punt hebben. Daar een willekeurig vlak door S blijkbaar $3(n-3)$ punten Q bevat (§ 1), is de graad der kromme (Q) gelijk aan $(3n+2)$.

Bij toepassing van de formule $\varepsilon = p + q - g$ op de paren Q, Q', welke de kubische kegel met top S draagt, heeft men dus te stellen $p = q = (3n+2)(n-4)$ en $g = 3(n-3)(n-4)$. Dan wordt $\varepsilon = (n-4)(3n+13)$. Dit is dus het aantal raaklijnen $t_{3,2}$, waarvoor het osculatiepunt in S ligt.

Anders gezegd, σ is een $(n-4)(3n+13)$-voudige kromme op de m. pl. $[R_3]$ der *osculatiepunten* van raaklijnen $t_{3,2}$ aan oppervlakken van (F^n). Nu vormen de osculatiepunten der rechten $t_{3,2}$ van een F^n een kromme van den graad $n(n-4)(3n^2+5n-24)$ [1]). Met een F^n van den bundel heeft $[R_3]$ dus een doorsnede van den graad $n(n-4)(3n^2+5n-24)+n^2(n-4)(3n+13)=n(n-4)(6n^2+18n-24)$ gemeen.

De osculatiepunten der drie-tweepuntige raaklijnen van (F^n) *vormen een oppervlak van den graad* $6(n-1)(n-4)(n+4)$.

6. Om den graad te bepalen van den kegel, gevormd door de dubbelraaklijnen van (F^n), waarvan een raakpunt in S op de basiskromme σ ligt, merken wij op dat de raaklijn s in S aan σ door den bundel gesneden wordt volgens een involutie van den graad $(n-2)$. Haar $2(n-3)$ dubbelpunten zijn raakpunten van dubbelraaklijnen die tevens in S aanraken. Dus is s een $2(n-3)$-voudige ribbe van den bedoelden kegel.

In elk vlak Φ door s kan men uit S $n(n-1)-6$ raaklijnen trekken aan de snijkromme van Φ met het oppervlak F^n, dat Φ in S aanraakt. Hieruit volgt dat het bedoelde kegelvlak van den graad $(n-3)(n+4)$ is.

De m. pl. van de tweede raakpunten R_2 der ribben van dezen kegel heeft blijkbaar in S een elfvoudig punt, waar ze geraakt wordt door de elf rechten t_4. De kromme (R_2) is dus van den graad $(n-3)(n+4)+11 = n^2+n-1$.

Elke kegelribbe snijdt het door haar dubbel aangeraakte oppervlak nog in $(n-4)$ punten V. De m.pl. dezer punten gaat $(n-4)(3n+13)$ maal door S, waar ze wordt aangeraakt door de rechten $t_{3,2}$, welke in S osculeeren. Daar elk vlak door S bovendien nog $(n^2+n-12)(n-4)$

[1]) Zie o.a. mijne mededeeling, „Eenige kenmerkende getallen van een algebraisch oppervlak" (Zittingsverslag van 22 April 1905).

punten V draagt, is de kromme (V) van den graad $(n-4)(n^2+4n+1)$.

Nu kan het aantal coincidenties van R_2 met V weer door middel van de formule $\varepsilon = p + q - g$ bepaald worden. Men vindt

$$\varepsilon = (n^2+n-1)(n-4) + (n-4)(n^2+4n+1) - (n-3)(n+4)(n-4) =$$
$$= (n-4)(n^2+4n+12).$$

Dit is het aantal raaklijnen $t_{3,2}$, waarvan het *raakpunt* in S ligt, dus tevens de veelvoudigheid der basiskromme op het oppervlak $[R_2]$ der raakpunten van bundeloppervlakken met rechten $t_{3,2}$. In aanmerking nemende, dat de raakpunten R_2 op een oppervlak F^n een kromme van den graad $n(n-2)(n-4)(n^2+2n+12)$ vormen, vindt men dat $[R_2]$ met F^n een doorsnede van den graad $n(n-2)(n-4)(n^2+2n+12)+n^2(n-4)(n^2+4n+12)$ heeft.

De raakpunten der drie-tweepuntige raaklijnen van (F^n) *vormen een oppervlak van den graad* $2(n-4)(n^3+2n^2+10n-12)$.

7. Door de raaklijn s in S aan σ kunnen vier raakvlakken gelegd worden aan den kubischen kegel der hoofdraaklijnen (§ 1). Dus is S een parabolisch punt op vier oppervlakken van den bundel. Op de m. pl. der parabolische punten is σ dus een viervoudige kromme.

Daar de parabolische punten van een F^n een kromme van den graad $4n(n-2)$ vormen, heeft de bedoelde m. pl. met elk der oppervlakken F^n een doorsnede van den graad $4n(n-2)+4n^2=8n(n-1)$.

De parabolische punten der oppervlakken van een bundel (F^n) *vormen een oppervlak van den graad* $8(n-1)$.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling No. 94[b] I en II uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden.

I. *Verbetering aan den verkorten open kwikmanometer met drukoverbrenging door samengeperst gas.*

In Meded. No. 44, Oct. '98 § 6 werd beschreven hoe de stalen capillaire buisjes q aan de glazen buisjes m (zie fig. 1 en 4 van de Plaat behoorende bij die Mededeeling, waaruit het deel, dat wijziging ondergaan heeft in fig. 2 van bijgaande Plaat wordt herhaald), waren gelakt. Tevens werd medegedeeld dat van tijd tot tijd zich gebreken in deze verbindingen voordeden (afschuiven bij zacht, lek worden bij harde kit) en dat dus naar eene betere verbindingswijze gezocht werd. Sedert is het gelukt eene methode te vinden

om volkomen betrouwbare laschen te maken. Voor de bruikbaarheid van den manometer is dit van groot belang.

In fig. 1 is de thans ingevoerde verbinding afgebeeld. Zij berust op het procédé van CAILLETET om glas aan metaal te soldeeren, dat reeds in Med. No. 27 II, Juni '96 voor dergelijke doeleinden werd genoemd en dat blijkens Med. No. 85 Juni '03 en Med. No. 89 Nov. '03 bij verschillende toepassingen proefhoudend is gebleken. De stalen capillair q_{10} loopt door tot q_{11} in de glazen buis b_1, die voorzien is van een wijder deel b_{11}, waarin kwik, dat van de soldeerplaats van b_{10} en p_1 gescheiden is door een laag marinelijm b_{13} in b_{10}. Het uiteinde van b_{10} is volgens het bovengenoemd procédé geplatineerd, daarna galvanisch verkoperd en aan p_1 gesoldeerd.

Deze verbinding heeft volkomen aan de verwachtingen beantwoord. Bij de vroegere bleken er wanneer de manometer op druk werd gebracht, soms scheurtjes in het lak te zijn ontstaan, waardoor het samengeperste gas, hetwelk den druk van de eene manometerkolom op de andere overbrengt, ontsnapte. Geschiedde dit snel, dan stortte het kwik uit de eene manometerbuis in de andere over voor men den druk kon aflaten en werd de toestel in weinige oogenblikken ontredderd. Zoo iets heeft zich bij de nieuwe verbindingen, ofschoon zij reeds geruimen tijd in gebruik zijn, nimmer voorgedaan. Mocht er in de marinelijm een fijn kanaaltje zijn overgebleven, zoo moet zich daardoor eerst het kwik een weg banen en waarschuwt een kwikdruppel bij p. De manometer kan dan tijdig van spanning bevrijd en, na herstelling van het lek aan de enkele buis, weder onmiddellijk in gebruik genomen worden.

Het ontsnappen van het gas, dat den druk op het kwik overbrengt, met den zooeven vermelden nasleep, was vroeger, ook omdat de plaats waar het geschiedde veelal eerst te laat werd gevonden, te vreezen bij de verbindingsstukken van de stalen capillairen q met de kranen K en de ┬ stukken T (zie fig. 1 Med. No. 44). Als pakking tusschen de vlakke stalen oppervlakken der tappen bij kranen, overpijpjes en ┬ stukken wordt thans een enkel blaadje perkamentpapier gebruikt. Lekken komen daarbij zelden voor. Bij de nieuwe inrichting is er verder voor gezorgd, dat elke plaats waar gas zou kunnen ontsnappen zich onder vaseline olie bevindt, zoodat ook het kleinste lekje zich onmiddellijk door een in de olie opstijgend gasbelletje verraadt.

Om dit te verkrijgen is de opstelling van T en K gewijzigd als op bijgaande Plaat is afgebeeld. Fig 2 is een deel uit de Plaat van Med. N° 44 (vooraanzicht) overgenomen. Fig. 3 een bovenaanzicht van dit deel van uit een doorsnede §§. Fig. 4, 5, 6 daarnaast stellen

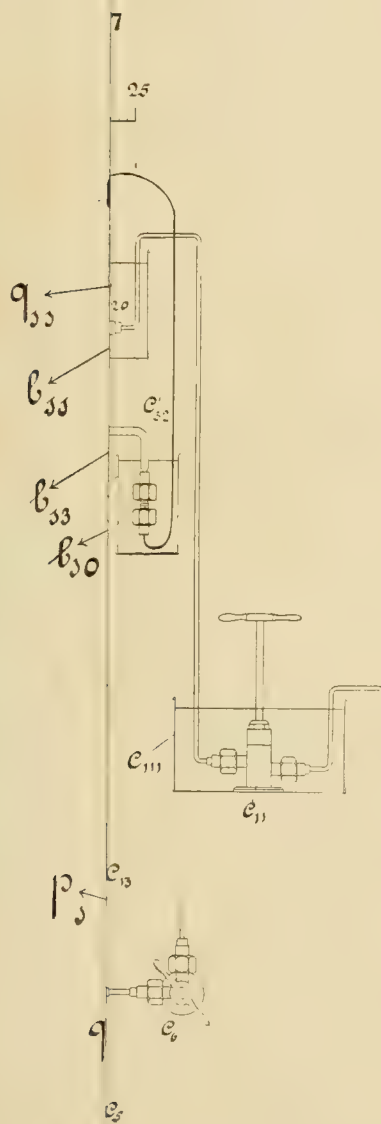
de tegenwoordige inrichting in vooraanzicht, doorsnede en bovenaanzicht voor. De teekeningen behoeven weinig toelichting. H_h is een bak (hout, inwendig bekleed met blik tegen mogelijke inwerking van kwik beschermd door perkamentpapier), waarin de buis H (zie Med. No. 44) met al de daaraan verbonden kranen K en ⊤ stukken T zijn opgenomen. (K_{10} losse sleutel op de kraanstift, H_k aftapkraan; de inhoud van den bak is ongeveer 0,8 hectoliter).

II. *Verbetering bij drukoverbrenging door samengeperst gas in 't bijzonder ten dienste van het bepalen van isothermen.*

De voordeelen, verbonden aan het overbrengen van den druk van proeftoestellen naar meettoestellen door samengeperst gas, maakten dat van deze methode te Leiden herhaaldelijk bij onderzoekingen gebruik werd gemaakt. Zij heeft echter het bezwaar, dat het veel zorg vereischt verbindingen te maken, welke volkomen dicht zijn, en dat het opzoeken van lekken vooral bij een groot aantal verbindingen een zeer omslachtig werk is. En een geheele reeks van proeven verliest soms haar waarde als het bestaan van een lek niet terstond wordt vastgesteld. Daarom worden sedert eenigen tijd verbindingen, bij welke het ontsnappen van gas te vreezen is (evenals onder I van deze Mededeeling voor den open manometer behandeld is) zoo ingericht, dat zij onder vaseline olie gebracht kunnen worden en desniettegenstaande gemakkelijk toegankelijk blijven. Het is gebleken, dat de zekerheid en vlugheid van werken door inrichtingen volgens dit beginsel zoo belangrijk worden verhoogd, dat dit ruim opweegt tegen de kleine complicatie, welke het doorvoeren van het beginsel soms medebrengt.

Als toelichting is op bijgaande plaat fig. 7 afgebeeld de wijze waarop in den laatsten tijd de verbindingen bij de persbus voor piezometerbepalingen worden aangebracht.

Vergelijkt men deze figuur met Plaat I fig. 1 van Meded. n° 84 Mrt. '03 op welke dezelfde deelen met dezelfde letters zijn aangeduid en met de daarvan in Meded. n° 84 gegeven beschrijving, zoo is verdere toelichting wel overbodig. Het boveneinde van het peilglas C'_3 is omgebogen om C'_{31} in het oliebakje C'_{33} te dompelen. De kranen en verbindingen, welke niet onder olie zijn gebıacht bijv. C_5, zijn zulke, bij welke een lek zich door het uittreden van kwik moet verraden.


7
25
20

H. KAMERLINGH ONNES. I. Verbetering aan den verkorten open kwikmanometer met drukoverbrenging door samengeperst gas.
II. Verbetering bij drukoverbrenging door samengeperst gas in 't bijzonder ten dienste van het bepalen van isothermen.

Fig. 1.

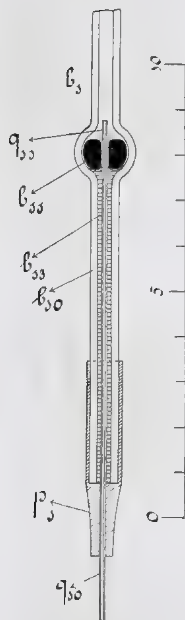


Fig. 2.

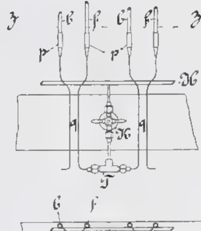


Fig. 3

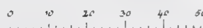


Fig. 4.

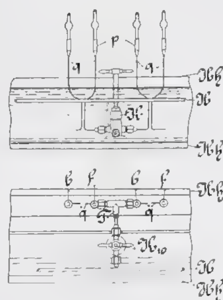


Fig. 5.

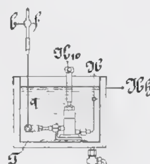
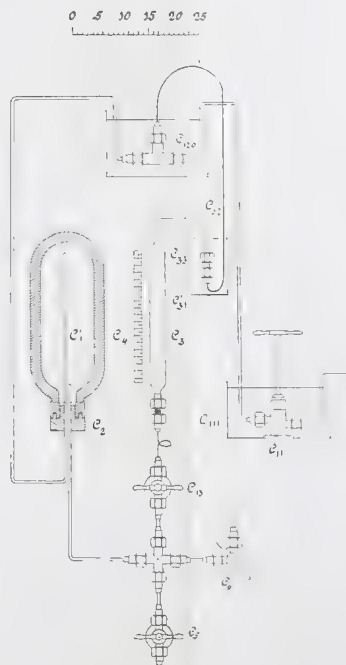


Fig. 6

Fig. 7



Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. No. 94^{c} uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. *„Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het cryogeen laboratorium.* VII. *Een gewijzigde cryostaat.”*

§ 1. In verschillende mededeelingen heb ik cryostaten beschreven berustende op het gebruik van baden van vloeibaar gemaakt gas, dat bij gewonen of bij lageren druk verdampt. Bij die, met welke het mij, als in Med. No. 14 Dec. ’94 beschreven, gelukte een bad van $^1/_4$ tot $^1/_2$ liter vloeibare zuurstof ten dienste van metingen bij standvastige lage temperatuur door middel van eene circulatie te onderhouden zoolang men dit wenschte, werd in het geheel niet van een vacuumglas gebruik gemaakt. De geheele methode was uitgewerkt vóór DEWAR’s onderzoekingen de vacuumglazen als bij uitstek geschikt voor het bewaren van vloeibare gassen leerden kennen.

Ook bij de verbeterde cryostaten van groote afmeting, die ik in Med. No. 51 Sept. ’99 en Med. No. 83 Dec. ’02 beschreef vonden vacuumglazen geen toepassing. Toen de metingen, voor welke deze cryostaten gebruikt zijn, werden begonnen, waren precies op maat geblazen en voldoende vertrouwbare vacuumglazen slechts te verkrijgen wanneer men zich met geringe afmetingen tevreden stelde. Sedert echter, in ’t bijzonder door R. BURGER te Berlijn, voortreffelijke vacuumglazen ook van groote afmetingen juist op maat vervaardigd worden, zal men in vele gevallen vacuumglazen van voldoende grootte kunnen vinden en blijven de zooeven genoemde inrichtingswijzen meer bepaald van dienst voor die gevallen, waar verticale wanden van planparallelglas noodig zijn, of waar het bad bijzonder groote afmetingen moet hebben.

In Med. n^{0} 83 III § 6 werd reeds een cryostaat van kleine afmetingen, gebouwd met behulp van een vacuumglas, beschreven. Op bijgaande plaat is een dergelijke cryostaat in vacuumglas van veel grootere afmetingen (9 cM. inw. diameter) afgebeeld, die gedurende een paar jaren uitstekend heeft voldaan.

De toestel heeft gediend bij metingen [1]) met een differentiaalthermometer van welken het eene reservoir met waterstof het andere met stikstof gevuld was, bij de vergelijking van een thermoelement met den waterstofthermometer (verg. Med. n^{0} 89), en bij metingen over de isothermen van tweeatomige gassen. (Verg. Med. n^{0} 69 Mrt. ’01 en 78 Mrt. ’02). De Plaat behoeft bij vergelijking met Med. n^{0} 83 weinig

---

1) Het voltooien der berekeningen van deze metingen, over welke spoedig mededeelingen zullen worden gedaan, vraagt nog eenige nieuwe bepalingen en het aanbrengen van correcties.

toelichting. Dezelfde letters geven dezelfde deelen aan. De verbindingen van de cryostaat met de regeltoestellen voor *standvastige* temperatuur zijn dezelfde als op Pl. I, Pl. V en Pl. VI van Med. n° 83. De roerder tot het verkrijgen van *gelijkmatige* temperatuur wordt evenals bij den daar afgebeelden cryostaat bewogen door een electromotor. De regeling van de temperatuur geschiedde bij de metingen met den differentiaalthermometer naar de aanwijzingen van een thermoelement Θ (waarover uitvoeriger laatstelijk Med. n° 89 handelde). Bij de vergelijking van het thermoelement Θ met den waterstofthermometer was een der thermometerreservoirs op bijgaande Plaat vervangen door een weerstandsthermometer (dubbelen cylinder volgens Med. n° 93 Pl. I fig. 2 met nader te beschrijven verbeteringen). Bij de metingen over isothermen was verder de piëzometer (zie Med. n° 69 Pl. I) op de plaats van het tweede thermometerreservoir gebracht.

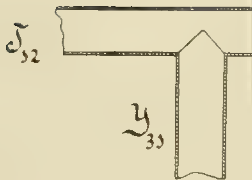
Om de symmetrische stroomverdeeling in het bad te verzekeren worden zoo noodig micaschermpjes (tevens tot isoleering) aangebracht (bijv. in den weerstandsthermometer) en is bijv. symmetrisch met het thermoelement Θ een gelijk- en gelijkvormige buis opgesteld.

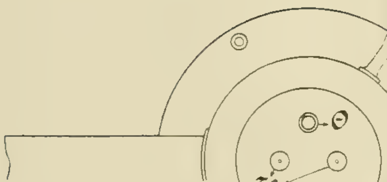
De gelijkheid van de gemiddelde temperaturen van den meettoestel en den temperatuuraanwijzer wordt verder bevorderd door de gemiddelde hoogte van beide gelijk te maken.

Even als met de cryostaten van Med. n°. 83 is met deze standvastigheid tot op 0°,01 zeer wel te bereiken. Vooral wat hierop betrekking heeft verwijs ik naar Med. n°. 83.

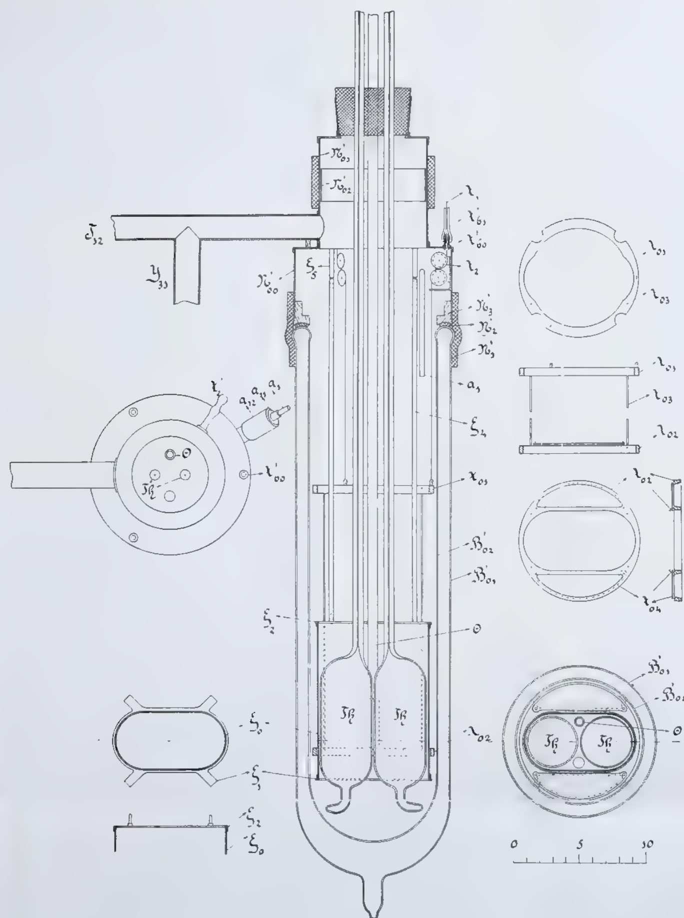
§ 2. De werking der cryostaten in de vorige § en in vroegere Mededeelingen beschreven berust op de afkoeling, welke aan het oppervlak door de verdamping wordt teweeg gebracht. Ofschoon de temperatuur in die toestellen over een groote uitgestrektheid zeer gelijkmatig is, blijft toch aan het oppervlak een koudere en aan den bodem een warmere laag. Bij sommige metingen is het zeer hinderlijk, dat de temperatuur boven in het bad iets, al is het dan ook slechts weinig, lager is dan die in het overige deel. In een volgende Mededeeling hoop ik de teekeningen te geven van een cryostaat waarbij het bad van beneden af omspoeld wordt door dampen van lager temperatuur dan die van het bad, zoodat aan het oppervlak van de vloeistof bij regeling van den druk een voortdurende verwarming in plaats van een voortdurende afkoeling plaats heeft, en het normale geval, dat de temperatuur boven in het bad hooger is, verkregen wordt.

H. KAMERLINGH ONNES. Methoden
VII. Een gewijzigde Cryostaat.





H. KAMERLINGH ONNES. Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het Cryogeen-Laboratorium te Leiden.
VII. Een gewijzigde Cryostaat.



Meteorologie. De Heer WIND biedt namens den Heer C. EASTON een opstel aan. *Schommelingen der zonswerkzaamheid en van het klimaat,* (Tweede Mededeeling).

(Zal verschijnen in het Verslag der volgende vergadering.)

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt voor de werken der Akademie een verhandeling aan van den Heer C. HOITSEMA: „Liquatie in binaire metaallegeeringen".

De Heeren BAKHUIS ROOZEBOOM en VAN BEMMELEN worden uitgenoodigd daarover verslag uit te brengen.

Plantkunde. — De Heer WENT biedt voor de werken der Akademie een verhandeling aan van den Heer F. W. T. HUNGER: „Onderzoekingen en Beschouwingen over de Mozaïek-ziekte der Tabaksplant."

De Heeren WENT en BEIJERINCK worden uitgenoodigd daarover verslag uit te brengen.

Voor de Bibliotheek wordt aangeboden door den Heer H. E. DE BRUYN: „Rapport in zake de Watervoorziening van Amsterdam".

In de vergadering van 22 April l.l. werd alsnog voor de boekerij aangeboden door den Heer HOOGEWERFF, namens den Heer H. TER MEULEN, Technoloog: „Onderzoek naar den aard van de suiker van eenige plantaardige glucosiden" (bekroond antwoord op de prijsvraag 203 uitgeschreven door het Bataafsch Genootschap der proefondervindelijke Wijsbegeerte).

Na resumtie van het behandelde sluit de Voorzitter de Vergadering.

(7 Juni 1905).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 24 Juni 1905.

Voorzitter: de Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen.
Secretaris: de Heer J. D. van der Waals.

INHOUD.

tengevolge van het optreden van vaste stoffen". (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en P. ZEEMAN), p. 187. (Met één plaat).

A. SMITS: „Bijdrage tot de kennis der *Px* en *PT*-lijnen voor het geval twee stoffen een verbinding aangaan, welke in de vloeistof- en gasphase is gedissocieerd" (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en P. ZEEMAN), p. 192. (Met 2 platen).

Aanbieding van Boekgeschenken, p. 200.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Naar aanleiding van het Proces-Verbaal deelt de Voorzitter mede dat het Bestuur de beslissing over het Verslag der Heeren WINKLER en BOLK wenscht aan te houden tot de September-vergadering.

Voorts brengt hij in herinnering het verzoek van Z.Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken, betreffende het Congres voor radiologie en ionisatie van 12—14 September 1905 te Luik te houden.

De Heer WIND verklaart zich bereid de Regeering op dat Congres te vertegenwoordigen.

Ingekomen is:

1°. Bericht van de Heeren VAN BEMMELEN, PLACE, KAMERLINGH ONNES, HOOGEWERFF en CARDINAAL, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 2 Juni 1905 met verzoek om spoedig bericht en raad omtrent een subsidie-aanvraag der Natuurhistorische Vereeniging ten behoeve van de uitgave van een Nederlandsch Woordenboek der Plantennamen. Deze missive is in handen gesteld van de Heeren HUGO DE VRIES en MOLL, die hun rapport reeds hebben uitgebracht, hetwelk aan den Minister is toegezonden:

3°. Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 21 Juni 1905 met verzoek om spoedig bericht en raad betreffende een subsidie-aanvraag van Dr. M. C. DEKHUYZEN voor een door hem, in verbinding met verschillende andere beoefenaren van wetenschappen, in te stellen onderzoek van de Zuiderzee over het verband tusschen het zoutgehalte der wateren en den aard van de levende wezens, die er in voorkomen, alsmede de gesteldheid hunner lichaamsvochten.

Deze missive is in handen gesteld van de Heeren PLACE en MOLL om advies.

4°. Circulaire van de Kais. Akademie der Wissenschaften te Weenen d.d. 15 Juni 1905 betreffende het Committee on Solar Research.

Ter kennisneming voor de leden beschikbaar gesteld.

5°. Bericht van overlijden van den Heer W. W. VON TOMEK, Voorzitter van de Kön. Böhmische Gesellschaft der Wissenschaften te Praag.

Is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Verder is ingekomen het bericht van het overlijden van het lid der Akademie

JACOBUS LODEWIJK CONRADUS SCHROEDER VAN DER KOLK.

Dit bericht is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Naar aanleiding van dit schrijven zegt de Voorzitter het volgende:

Mijne Heeren!

Vóór enkele dagen ontvingt gij het droevige bericht van het overlijden van een der jongeren, naar leeftijd en benoeming, onzer medeleden.

Geboren te Zutfen op 25 Augustus 1865, ontving JACOBUS LODEWIJK CONRADUS SCHROEDER VAN DER KOLK, naamgenoot en kleinzoon van den vermaarden Utrechtschen hoogleeraar en psychiater, zijne opleiding voor de akademische studiën aan de Utrechtsche en Leidsche gymnasia. Deze studiën zelve volbracht hij ten deele te Leiden, daarna te Utrecht. Sterk zich aangetrokken gevoelende door de geologie en de haar verwante wetenschappen, in het bijzonder door het erratisch vraagstuk zooals zich dat in Nederland voordoet, bestudeerde hij vervolgens onder leiding van Berlijnsche geologen, en ter plaatse, het diluvium van Noord-Duitschland en van Zweden, en promoveerde in Juni 1891 te Leiden, waar hij toenmaals aan het geologisch-mineralogisch museum werkzaam was, op een proefschrift dat eene hoogst belangrijke bijdrage tot de kennis der Nederlandsche erratische gesteenten leverde.

Kort na zijne promotie benoemd tot privaatdocent voor physische kristallographie aan de Leidsche Universiteit, werd hij aldaar, gedurende den cursus van 1891 op 1892, belast met het onderwijs in de geologie en de mineralogie tijdens de afwezigheid van den hoogleeraar Martin op diens reis naar de Molukken.

Nadat hij zich te Deventer als leeraar aan de Hoogere Burgerschool voor meisjes gevestigd had, werd vijf jaren later, in 1897, wederom gelegenheid gevonden van zijne bekwaamheden op ruimer wijze partij te trekken; het eerst te Amsterdam, waar hij den hoogleeraar Molengraaff, gedurende den eersten tijd van diens verblijf in Afrika als tijdelijk lector verving; vervolgens te Delft, alwaar hij in het begin van 1898 op twee en dertig-jarigen leeftijd tot hoogleeraar aan de polytechnische school werd benoemd, in welke betrekking, waarin hij tot aan zijn overlijden op 17 Juni 1905 werkzaam bleef, de bezielende invloed welke hij op zijne leerlingen wist uit te oefenen, tot haar volle recht gekomen is.

Ook aan onze Akademie ontgingen zijne verdiensten niet. Sedert Mei 1900 mochten wij hem onder onze medeleden tellen en meermalen genoten wij het voorrecht hem over zijne onderzoekingen op de hem eigene belangwekkende wijze het woord te hooren voeren.

Moge het diep te betreuren zijn dat een zoo voorspoedig aangevangen loopbaan, zóó ontijdig is gestuit geworden, en aan rechtmatigen verwachtingen van toekomstigen vruchtbaren arbeid daarmede de bodem is ingeslagen, niet gering te achten is hetgeen door den overledene reeds werd tot stand gebracht.

In drieërlei richting is daarbij hoofdzakelijk door hem gearbeid. In de eerste plaats is hij zijne aanvankelijke liefde voor de beoefening der geologie van Nederland, waarbij zich later ook die van Nederlandsch-Indië voegde, getrouw gebleven. Vele zijner geschriften getuigen dit, en niet het minst zijne onvermoeide werkzaamheid als lid der geologische commissie, als hoedanig hij ter voorbereiding der nieuwe geologische kaart met zijne leerlingen in de zomervakanties eene reeks van bladen onzer stafkaart geologisch heeft gekarteerd, daarbij op de scheiding onzer zandgronden eene door hem zelve gevondene methode toepassende. Voor deze commissie is zijn heengaan een haast onherstelbaar verlies.

In de tweede plaats betrof zijne wetenschappelijke werkzaamheid het onderzoek der physische en chemische eigenschappen der kristallen, in het bijzonder het verbeteren en

uitbreiden der techniek der mikrokristallographie en der mikrochemie; waarbij zijne methode om onder het mikroskoop de kristallijne silikaten te determineeren als een der gelukkigste grepen mag worden beschouwd.

Eindelijk herinneren wij aan zijne onderzoekingen van meer theoretische strekking en daaronder vooral zijne vernuftige beschouwingen over „de sympathiën en antipathiën der elementen in de stollingsgesteenten".

Als die van een ijverig, scherpzinnig en veelzijdig natuuronderzoeker zal de nagedachtenis van Schroeder van der Kolk bij ons in eere blijven.

Dierkunde. — De Heer MOLL brengt ook namens den Heer PLACE het volgende verslag uit over de missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken betreffende een subsidie-aanvraag van den Heer Dr. M. C. DEKHUYZEN voor een onderzoek der Zuiderzee.

De ondergeteekenden hebben de eer aan de Natuurk. Afdeeling der Kon. Akademie van Wetenschappen advies uit te brengen, in zake het verzoek om geldelijke ondersteuning door Dr. M. C. DEKHUYZEN te Utrecht gericht tot Z. Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken, waaromtrent door Zijn Exc. aan de Natuurk. Afdeeling om bericht en raad is gevraagd.

Dr. DEKHUYZEN stelt zich voor in de maanden Juli en Augustus een onderzoek in te stellen naar de Fauna en de Flora der Zuiderzee in hare geheele uitgestrektheid, ook van het benoorden de lijn Enkhuizen—Stavoren gelegen watervlak binnengaats.

Dit onderzoek, waarvoor een stoomboot noodig is, zal vele kosten met zich brengen, en daarom is reeds de ondersteuning verzocht en verkregen van het Utrechtsch Genootschap voor Kunsten en Wetenschappen, Teyler's Stichting, de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen te Haarlem en de Nederlandsche Dierkundige Vereeniging. Voorts zijn ook nog bijdragen van eenige andere wetenschappelijke instellingen en van eenige vermogende particulieren verkregen of in uitzicht gesteld en heeft de heer DEKHUYZEN persoonlijk een aanzienlijke bijdrage toegezegd.

Het verzoek om financieele medewerking tot de hierboven genoemde wetenschappelijke lichamen gericht, werd warm ondersteund door de heeren MAX WEBER, VOSMAER, VAN WIJHE, PEKELHARING, HUGO DE VRIES, ZWAARDEMAKER, WENT, BOLK, EINTHOVEN en HUBRECHT, allen leden der Kon. Akademie van Wetenschappen. De ondergeteekenden aarzelen daarom geen oogenblik aan de Natuurk. Afdeeling voor te stellen aan Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken te adviseeren het plan van Dr. DEKHUYZEN van Regeeringswege zoodanig te ondersteunen, dat de uitvoering er van verzekerd wordt.

T. PLACE.
J. W. MOLL.

Amsterdam, 23 Juni 1905.

De conclusie van het Verslag wordt goedgekeurd.

Scheikunde. — De Heer H. W. Bakhuis Roozeboom brengt ook namens den Heer J. M. van Bemmelen verslag uit omtrent de verhandeling aangeboden door Dr. C. Hoitsema te Utrecht, over: *„liquatie van binaire metaallegeeringen”*.

De verhandeling van Dr. Hoitsema behandelt de liquatie van binaire metaallegeeringen. Hieronder wordt verstaan de ongelijkslachtigheid welke in het algemeen optreedt bij de stolling van gesmolten metaalmengsels en welke oorzaak is dat verschillende gedeelten der vast geworden massa eene samenstelling vertoonen welke in de eene of andere richting afwijkt van die der gesmolten massa. Deze ongelijkslachtigheid speelt eene belangrijke rol bij het praktisch gebruik der alliages o.a. ook bij de bereiding der muntmetalen. Zij was tot dusver louter uit praktisch oogpunt onderzocht.

De heer Hoitsema meende dat de tijd gekomen was om de liquatieverschijnselen te bezien in het licht dat de ontwikkeling der physische chemie, meer bijzonder de phasenleer, geworpen heeft op de stollingsverschijnselen in het algemeen, ten einde daaruit te komen tot een algemeen overzicht van het bedrag der liquatie en van bijzondere karaktertrekken van dit verschijnsel, in afhankelijkheid van de verschillende factoren die hun invloed op den gang van de stolling kunnen uitoefenen.

Wijselijk beperkte hij zich voorhands tot de binaire legeeringen, daar reeds hier de complicaties vele zijn.

Hij verrichtte een aantal onderzoekingen op muntmetaallegeeringen van zilver en koper, van zoodanig gehalte dat zich daaruit of eerst zilver of eerst koper uitscheidt. Hij vond daarbij het merkwaardige feit bevestigd, dat eerstgenoemde aan de buitenzijde, waar de kristallisatie begint, niet het rijkst zijn aan zilver maar omgekeerd; laatstgenoemde daarentegen rijker aan zilver. Het gelukte hem daarvoor eene verklaring te vinden, wier vermelding hier te ver voeren zou en die hij door vele stollingsproeven onder gewijzigde voorwaarden nader toetste en bevestigde.

De gewone stollingen vinden in de praktijk veelal uiterst snel plaats; de wijzigingen welke in de liquatie verschijnselen door langzamer verloop van het stolproces en door den invloed welken dan de zwaartekracht zoowel op de zich vormende kristallen als op de moederlaag uitoefent, die door het uitkristalliseeren van een der bestanddeelen soms lichter en dan weer zwaarder wordt, al deze invloeden worden nagegaan en sommige langs proefondervindelijken weg bestudeerd.

Bij de zilver-koper alliages vindt achtereenvolgens afzetting van een der metalen, daarna van beide te gelijk plaats.

De wijzigingen, welke in de liquatie optreden in het geval zich mengkristallen van beide metalen uit de smelt afscheiden of ook een of meer verbindingen, worden eveneens nagegaan.

De verkregen gezichtspunten worden aan de voorhanden gegevens bij een reeks van binaire alliages getoetst en in menig opzicht bevestigd. In vele opzichten blijkt echter dat de vroegere onderzoekingen door gebrek aan theoretischen leiddraad niet systematisch of oordeelkundig verricht zijn.

De verhandeling is dan ook slechts eene eerste bijdrage tot verheldering der inzichten, die evenwel reeds in staat is vele gegevens te rangschikken en te verklaren en die bovenal aanleiding geven kan tot meer wetenschappelijke studie van dit voor de praktijk zoo belangrijke vraagstuk. Op grond hiervan aarzelen ondergeteekenden niet tot opname der verhandeling in de werken der Akademie te adviseeren.

H. W. Bakhuis Roozeboom.
Amsterdam. J. M. van Bemmelen.

De conclusie van het Verslag wordt goedgekeurd.

Meteorologie. — De Heer Wind biedt namens den Heer C. Easton een opstel aan: „*Schommelingen der zonswerkzaamheid en van het klimaat*". (Tweede Mededeeling). [1])

(Mede aangeboden door den Heer W. H. Julius.)

(Aangeboden in de vergadering van 27 Mei 1905.)

Aan het slot der eerste mededeeling over dit onderwerp werd het vermoeden uitgesproken, dat de aardsche temperatuurswisseling ten opzichte van de elfjarige schommeling der zonswerkzaamheid in het algemeen vervroegd was in het koude, vertraagd in het warme gedeelte der grootere golving. Tot een nader onderzoek dienaangaande is de volgende weg ingeslagen.

De *waargenomen* Maxima der elfjarige periode werden onder elkaar geplaatst, in volgorde van de grootste positieve tot aan de grootste negatieve afwijking van 't werkelijk waargenomen Maximum ten

---

[1]) Zie voor de Eerste Mededeeling: Zittingsverslag van 26 Nov. 1904, pag. 402. Daarin leze men op pag. 406 r. 6 v. ben. „89-jarige" in plaats van „178-jarige" en late men het op pag. 403 over de proef van Savélief gezegde vervallen.

opzichte van het berekende tijdstip. Vervolgens werden de in die tijdvakken opgeteekende „kou-factoren" op hun plaats gezet ter weerszijden van die lijn der Maxima; de tijdstippen tot op een half jaar nauwkeurig afgerond. Van de aldus verkregen reeksen werden voorloopig buiten rekening gelaten alle vóór 1750, als de minst betrouwbare, overeenkomstig de gewichten, door WOLF en NEWCOMB toegekend, en de overblijvende afgedeeld in drie groepen, (als grenzen nemende de afwijkingen + 0.4 en — 0.4 jaar), groep A met een gemiddeld sterke positieve afwijking van het Maximum, groep B met geringe afwijking in de eene of andere richting, groep C met gemiddeld sterke negatieve afwijking. De gemiddelde afwijking in groep A (3 elfjarige perioden) is + 1.5 jaar, die in groep B (3 per.) 0, die in groep C (6 per.) — 1.7 jaar. Voor elke groep werden de kou-factoren die juist boven elkaar kwamen te staan, saamgeteld, en de zoo verkregen drie getallenrijen werden vereffend. De onderstaande rijen (Tabel I) geven de uitkomst; de M duidt de plaats van het waargenomen Maximum aan, de m en m_1 de berekende normale minima ter weerszijden.

TABEL I.

Vervroeging of vertraging der kou-golf t.o.v. de zonsgolf.

A	8	10	4	0	0	3	7	5	2	6	9	5	3	5	7	6	2	4	10
B	8	3	6	9	7	6	3	0	1	2	0	0	5	10	5	3	6	6	8
C	4	7	9	10	21	26	15	6	5	13	17	7	3	11	19	17	8	7	12
					m					M						m_1			

Met eenige zekerheid is uit deze tabel geen gevolgtrekking te maken. Hoewel voor warme tijden ook hier een andere verdeeling der winterkou binnen de elfjarige periode aangeduid is dan voor koude tijden, zouden de krommen B en C eerder doen denken aan correlatie van het minimum der zonsgolf met het maximum der kougolf. In dezelfde richting schijnt een onderzoek te wijzen, verricht volgens de methode, op pag. 407, Eerste Mededeeling, uiteengezet [1]), maar waarbij alleen de koufactoren sedert 1615 in aanmerking genomen zijn; men krijgt dan, als tegenhanger van Tabel II der Eerste Mededeeling, de volgende

[1]) Voor tabel II der Eerste Mededeeling werd een 356-jarige periode tot grondslag genomen, waarvan er 3 beschikbaar zijn. De waarden in die tabel zijn frequentiën per *drie* jaar, de hier volgende zijn per jaar berekend.

TABEL II.

Winterkou en phasen der 11-j. zonsschommeling, sedert 1615.
(Groepen van koud tot warm).

	A	B	C	D
m	1.33	0.14	0 21	—
ap	0.77	0.25	0.44	0.26
M	0 42	0.36	0.21	—
dp_1	0.27	0.46	0.21	0.20
dp_2	0.32	0.53	0.21	0.13

Er is wel weer een sterke verheffing omstreeks 't minimum, in de koudste groep, en een geringe verheffing bij *ap* in de warme; maar van een kromme, overeenkomstig met de elfjarige, is niets overgebleven. Deze tabel geeft geen steun aan tabel II der Eerste Mededeeling; haar waarde is overigens gering, omdat het materiaal, hoezeer zuiverder, zoo schaarsch is: over 26 elfjarige zonsperioden zijn slechts 51 waargenomen gevallen van strenge of zeer strenge winters beschikbaar.

De aardsche storingen schijnen dus zoo sterk te zijn dat zij niet de grootere schommeling maar wel de elfjarige in 't algemeen uitwisschen, althans in het hier behandelde materiaal. Ten aanzien van de onderstelling, aan het slot der Eerste Mededeeling geplaatst, moet onze conclusie dus zijn, dat de uitkomst van het nader onderzoek der beschikbare gegevens negatief is.

Tusschen de talrijkheid der zonnevlekken en de temperatuursschommeling is, gelijk wij vroeger zagen, slechts een zeer onvolkomen correlatie merkbaar; eerst toen wij, voor de strenge winters, groepen van vier 89-jarige perioden tot een 356-jarige periode samenvatten, vonden wij een wat nauwkeuriger overeenstemming. De gevonden aanduiding van parallelisme tusschen de periodiciteit der strenge winters en die van de grootheid $M—m$ der zonsschommeling geeft echter aanleiding om de andere elementen der zonsschommeling nader te beschouwen.

Men weet sedert lang dat het Maximum eener elfjarige periode over 't geheel sneller op het minimum volgt, naarmate de golf zich hooger verheft. Dit zou — waar de amplitude der zonsbeweging uitteraard binnen zekere grenzen beperkt moet zijn — zóó opgevat

kunnen worden, dat de *steilte* der klimmende phase het eenige veranderlijke element vormde in de zonsschommeling, en het minimum dus constant bleef, althans zich niet stelselmatig verplaatste. In dat geval zou tòch een zeer hooge zonnevlekken-golf gemeenlijk met verkorting der normale klimmende phase moeten samengaan. Onderzoekt men de schommelingen nader, dan blijkt echter spoedig dat de plaats van het minimum evenzeer stelselmatig verandert, en het lag nu voor de hand, na te gaan of in de (als reëel en stelselmatig opgevatte) versnelling en vertraging der schommelingen zelf geen beter punt van vergelijking met de aardsche schommelingen voorhanden was dan in de overige elementen der zonsschommeling.

Daar de waargenomen afwijkingen van de Maxima en minima geenszins altijd in bedrag en richting overeenstemmen, werden afzonderlijk nagegaan: 1) de afwijkingen van het Maximum, 2) die van het minimum, en voorts 3) die gevallen beschouwd waarin de afwijkingen van M en van m hetzelfde teeken vertoonen. Waar dit laatste niet 't geval is, mag dit niet zonder naderen grond aan waarnemingsfouten toegeschreven worden, maar bij 3) zal men de sterkst uitgesproken afwijkingen der schommelingen aantreffen. Het onderzoek werd verricht eenerzijds over 't geheele beschikbare materiaal; anderzijds met uitsluiting van alle perioden vòòr 1750, (dus van de minst gewaarborgde waarnemingen); aangezien de uitkomst in beide gevallen niet sterk afweek, worden alleen de laatstbedoelde resultaten hier medegedeeld. Het scheen intusschen gewenscht, waar betrekkelijk geringe afwijkingen in de waarneming reeds van invloed kunnen zijn, de eenigszins van NEWCOMB's lijst verschillende gegevens, door Prof. A. WOLFER verstrekt [1]) mede als grondslag van het onderzoek te nemen; ook hierbij echter was het verschil in de uitkomsten meest niet aanmerkelijk. Voor de hier volgende tabellen hebben WOLFER's gegevens als grondslag gediend; alleen in de IVe werd het noodig geacht, (tusschen haakjes) ook de uit NEWCOMB's opgaven verkregen uitkomst mede te deelen.

In de tabellen III en IV geeft kolom 1 de groepen der perioden, geordend naar het bedrag der afwijkingen, van positief tot negatief; kolom 2 de aantallen elfjarige perioden; 3 het gemiddelde bedrag der afwijkingen; 4 de grootheid $M—m$, 5 de lengte der periode; 6 het gemiddelde der Relativ-Zahlen (naar de vereffende tabel van WOLFER); tusschen haakjes zijn geplaatst de gemiddelden uit de hoogste verheffingen der kromme; 7 de kou-factoren (frequentie per jaar). In

---

[1]) A. WOLFER, *Astron. Mitteilungen*, XCIII, 1902.

tabel V geeft kolom 3 de gemiddelde afwijking uit de beide phasen.

TABEL III.

Elfj. perioden, volgens de afwijk^n. v.h. Max. geordend.

1	2	3 *M*	4 *M—m*	5 *L*	6 *R.-Z.*	7 *Kf.*
A	4	+ 1.4	5.9	11.3	32.8 (64)	0.33
B	4	— 0.4	4.4	11.2	47.7 (103)	0.31
C	4	— 3.2	3.5	11.1	60.3 (128)	0.59

TABEL IV.

Elfj. perioden, volgens de afwijk^n. v.h. min. geordend.

1	2	3 *m*	4 *M—m*	5 *L*	6 *R.-Z.*	7 *Kf.*
A	4	+ 0.8 (+ 0.7)	4.7 (4.5)	10.5 (10 9)	46.5 (91) [43.2 (90)]	0.27 (0.29)
B	4	— 0.1 (0)	4.7 (4.3)	11.2 (10.7)	41.8 (90) [54.1 (111)]	0.38 (0.40)
C	4	— 2.2 (— 2.0)	4.4 (4.9)	11.9 (11.8)	52.5 (114) [43.6 (94)]	0.57 (0.51)

TABEL V.

Elfj. perioden, volg. gezamentl. afw^n. min. en Max. geordend.

1	2	3 *m.* en *M.*	4 *M—m.*	5 *L*	6 *R.-Z.*	7 *Kf.*
A	2	+ 1.6	5.8	10.6	35.4 (66)	0.35
B	2	— 1.0	3.9	10.7	54.2 (114)	0.50
C	2	— 4.0	3.1	11.4	66.3 (142)	0.70

Uit deze tabellen volgt dat in de lengte der periode de variatie het minst duidelijk is; voorts dat de afwijkingen *in plaats* van het Maximum der periode (gelijk ook te verwachten was) goed met die van de Rel.-Zahlen en van de grootheid *M—m* correspondeeren; dat dit minder goed het geval is met de afwijkingen *in plaats* van het minimum, welke laatste echter goed overeenkomen met de wijziging in de kou-factoren. In tabel III vindt men wel is waar de sterkste kou-factoren ook bij de sterkste afwijking van de andere elementen

der zonsschommeling, maar de gang is hier niet regelmatig (de lijst waarin ook de perioden vóór 1750 opgenomen zijn, vertoont dezelfde eigenaardigheid). Uit tabel IV blijkt, dat de correlatie van den gang der kou-factoren met de afwijkingen der minima duidelijk is zoowel volgens de gegevens van NEWCOMB als volgens die van WOLFER.

Neemt men echter (Tabel V) alleen die perioden in aanmerking, waarbij de afwijking van *m* en *M* in dezelfde richting gaat, dan vindt men correlatie van alle elementen der zonsschommeling met de kou-factoren (dat de verlenging zoo gering is, bewijst, dat de versnelling van *M* en *m* eer moet opgevat worden als een versnelling der geheele periode). Ongelukkigerwijze is, na terzijdestelling van de gegevens die niet betrouwbaar genoeg geacht worden, het materiaal dan zoo beperkt, dat de gevonden uitkomst weinig bewijskracht meer bezit, en slechts beschouwd mag worden als een aanduiding.

Bij het voorafgaande onderzoek zijn de perioden niet in tijdsorde genomen, zoodat nog niets uitgemaakt is ten aanzien van een mogelijke periodieke wijziging in de afwijkingen der zonsschommeling. In verband met het vroeger gevondene mogen wij echter verwachten dat deze afwijkingen in 't algemeen met de gevonden groote periodische golving correspondeeren. Om dit na te gaan, zijn de elfjarige perioden volgens de aangenomen 89-jarige periode gerangschikt, en de afwijkingen vergeleken met de voor elke periode opgeteekende kou-factoren. Wegens de tevoren aangeduide versnelling der sterke kou-golven tot zelfs vóór het waargenomen zonsminimum, scheen indeeling volgens de berekende *Maxima* verkieslijk boven indeeling volgens de minima. In tabel VI*A* stellen de vertikale kolommen de acht elfjarige tijdvakken der 89-jarige periode voor; de eerste begint met 1648, maar in het 23ste en het 24ste vakje (perioden sedert 1894; deze konden dus nog niet ingevuld worden) zijn geplaatst de perioden 1626—1637 en 1637—1648. In elk vakje geeft het bovenste getal de afwijking van het Maximum aan, het tweede de afwijking van het volgende minimum (volgens NEWCOMB); een + of — achter het getal beteekent, dat de afwijking ten minste een *half jaar*, in de een of andere richting, bedraagt; zoo niet, dan is een 0 gezet. Het onderste getal wijst het totaal der kou-factoren aan, tusschen de maxima geteld. Tusschen haakjes zijn geplaatst die phasen waarbij het door NEWCOMB toegekende gewicht kleiner dan 3 is.

Tabel VI*B* bevat dezelfde gegevens, volgens WOLFER; alleen zijn hier in het voorlaatste vakje de afwijkingen der ber. phasen 1894 en 1900 geplaatst.

TABEL VI.

Afw^{n}. M en m en Kouf^{n}. in de elfj. per^{n}. geordend volgens de 89-j.Per.

A. Newcomb.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
(+0.2) 0 (−0.3) 0 4	(+0.1) 0 (−0.4) 0 10	(+4.0) + (+1.9) + 2	(+2.9) + (+0.8) + 3	(−0.3) 0 −1.8 − 4	+1.1 + +1.0 + 3	+2.7 + +1.4 + 4	+0.8 + +0.8 + 1
+0.9 + +0.6 + 4	+1.1 + 0 0 3	+1.4 + −0.1 0 7	−1.3 − −1.9 − 3	−2.8 − −4.1 − 9	−4.4 − −1.5 − 5	−0.6 − −0.6 − 6	+1.1 + +0.9 + 1
+1.9 + +0.4 0 4	−0.8 − −0.5 − 5	−0.5 − +0.6 + 4	0 0 +0.4 0 3	+0.2 0 +0.1 0 6	+0.2 0 +0.2 0 3	−0.5 − +1.0 + 1	+1.9 + +0.8 + 1

B. Wolfer.

(−0.6) − (−0.1) 0	(−0.6) − (−0.2) 0	(+3.3) + (+2.1) +	(+2.2) + (+1.0) +	(−0.9) − (−1.7) −	+0.5 + +1.2 +	+2.1 + (+1.6) +	+0.3 0 (+0.9) +
(+0.4) 0 (+0.8) +	+0.9 + −0.2 0	+1.0 + 0 0	−1.9 − −2.1 −	−4.2 − −4.1 −	−5.6 − −1.6 −	+0.4 0 −0.5 −	+0.5 + +1.1 +
+2.9 + +0.6 +	−0.9 − −1.0 −	−1.1 − +0.4 0	−0.2 0 +0.4 0	−0.8 − +1.0 +	+1.4 + +0.5 +	+0.5 + +1.3 +	(+1.0) + +1.0 +

Om de *beslist aangeduide* afwijkingen te kunnen overzien, werden in tabel VI*A*, voor de geheele drie laatstverloopen 89-jarige perioden, de aantallen + of — (achter de bedragen), welke bij samenvoeging der onder elkaar geplaatste vakken overbleven, aangeduid (Tabel VIIa). Vervolgens werden, met en zonder uitsluiting van de tusschen haakjes geplaatste waarden, de bedragen in elke vertikale kolom opgeteld, en het gemiddelde bedrag per phase berekend (VII, b^{a} en b^{b}).

Tabel VII, c geeft naar Wolfer's tabel (t. a. pl., pg. 90) de verheffingen der Relativ-Zahlen-kromme, aldus berekend : Uit de 3 hoogste jaargemiddelden om het (reëele) Maximum heen is het gemiddelde genomen ; de aldus verkregen reeksen (bijna twee volle, sedert 1750) zijn onder elkaar geplaatst, waarna weer het gemiddelde genomen werd uit deze waarden. De zoo verkregen getallen zijn in de kromme c^{a} twee aan twee genomen (telkens het gemiddelde uit het begin- en het eindmaximum) en op het rangcijfer der periode geplaatst ;

terwijl voor c^b alleen de *voorafgaande* maximale waarde op dat cijfer gezet is.

In tabel VII, d vindt men de kou-factoren, in elke kolom bijeengevoegd over de drie laatste 89-jarige perioden. Tabel VII, e^a geeft de som der kou-factoren, tusschen de berekende Maxima der elfjarige perioden, saamgeteld uit *alle* sedert 848 verloopen 89-jarige perioden; dit zijn dus de totalen van tabel I der Eerste Mededeeling over dit onderwerp (bij e^b hebben de nieuwere gegevens een grooter gewicht; zie pag. 8). De onzekerheid, door de vraagteekens aangeduid, is van geen belang; vgl. de Eerste Mededeeling.

Figuur I geeft deze krommen van tabel VII grafisch weer.

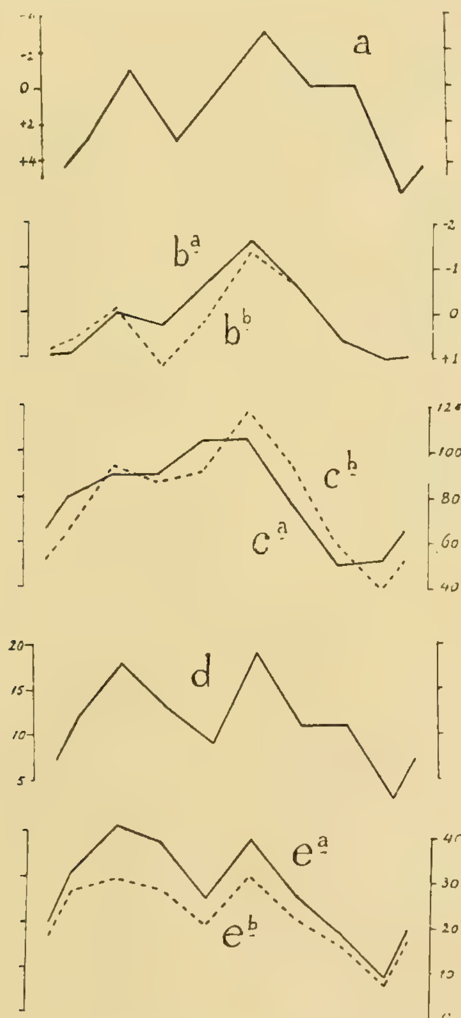


Fig. I. 89-jarige periode.
a—c : Zonsactiviteit.
d—e : Klimaat.

TABEL VII.

Afwijk^n in de elementen der zonsschommeling, en 89 j. klimaatschommeling.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
a Richting Afw.	3 +	1 —	3 +	0	3 —	0	0	6 +
b_b^a Bedrag Afw.	+ 0.9 + 0.6	0 — 0.1	+ 0.3 + 1.2	— 0.7 + 0.1	— 1.6 — 1.4	— 0.6 — 0.6	+ 0.6 + 0.6	+ 1.0 + 1.0
c_b^a Rel. Z^n.	79 65	90 94	89 87	105 92	106 118	77 94	50 61	52 40
d Koufactoren Drie 89 j. per.	12	18	13	9	19	11	11	3?
e_b^a Koufactoren Alle 89 j. per.	31 27	41⁵ 30	38 28	26 20	39 31	27 22	19 16	9? 7?

In alle krommen zien wij een overeenkomstigen gang; de overeenkomst van die der kou-factoren met de afwijkingen in tijd der zonsgolvingen is niet minder duidelijk dan die met de afwijkingen in hoogte. Ze gaat (gelijk ook te verwachten was) niet tot in bijzonderheden, maar de sterke inzinking om de 8 elfjarige zonsperioden hebben alle krommen gemeen.

Ten slotte een enkel woord over de schijnbare algemeene vermeerdering der kou-factoren in de laatste eeuwen, gelijk die volgen zou uit Tabel I, Eerste Mededeeling. Duidt deze toeneming op een werkelijke voortschrijdende seculaire afkoeling? Het komt ons voor, dat er geen reden is om dit aan te nemen, en dat voorshands alles verklaard kan worden uit de onvolledigheid van het materiaal uit vroeger eeuwen.

De *aantallen* winters, waaraan Köppen een gewicht 5 toekent, zijn als volgt verdeeld over de verschillende eeuwen (het materiaal voor de XIXe eeuw is niet homogeen met het vorige):

Vóór het jaar 800	4	winters.
In de IXe eeuw	7	,,
,, ,, X^e ,,	5	,,
,, ,, XIe ,,	7	,,
,, ,, XIIe ,,	7	,,
,, ,, XIIIe ,,	10	,,
,, ,, XIVe ,,	6	,,
,, ,, XVe ,,	15	,,
,, ,, XVIe ,,	16	,,
,, ,, XVIIe ,,	21	,,
,, ,, XVIIIe ,,	19	,,
,, ,, (XIXe) ,,	(16)	,,

Hier is geen geleidelijke gang merkbaar, eerder een scheiding omstreeks de XIVe of XVe eeuw. Was voortschrijdende afkoeling in het spel, dan zou deze tusschen de XVe en de XIXe eeuw — het volledigste materiaal — 't duidelijkst moeten blijken.

Voor de drie 356-jarige perioden, in Tabel I, Eerste Mededeeling aangeduid, zijn de aantallen: 25, 37 en 66. Deze tabel bewerkende met de gewichten 4, 6, 10, voor de 1^e^, 2^e^ en 3^e^ groote periode, verkrijgt men voor het totaal (Zie Tabel VII en fig. 1, e *b*).

I (848—1203)	1.6	4.8	2.0	2.4	2.8	2.0	0	0.8
II (1204—1560)	1.8	6.9	10.8	3.6	5.4	3.6	4.8	1.8
III (1561—1916)	24.0	18.0	15.0	14.0	23.0	16.0	11.0	4.0
Totaal	27	30	28	20	31	22	16	7

De inzinking omstreeks het midden der 89-jarige periode is in het nieuwere materiaal vrij duidelijk; het verdient echter opmerking dat ze *niet* te bespeuren is in de *even* 89-jarige perioden van Tabel I; de totalen voor de even perioden enkel worden:

14, 17, 11, 12, 11, 10, 4, 3.

Dit kan natuurlijk toegeschreven worden aan het bestaan eener 356-jarige periode, waarin, gelijk uit de tabel blijkt, de derde 89-jarige onder-periode een zeer afwijkenden vorm heeft.

Vatten wij nu de uitkomsten samen van het onderzoek, dat in deze beide mededeelingen in hoofdzaak uiteengezet is.

Wij hebben gezien — in 't bijzonder bij het onderzoek betreffende de elfjarige perioden, beschouwd *buiten* verband met eenige grootere periode — dat de correlatie tusschen de wijzigingen in de zonswerkzaamheid en de afwijkingen in het klimaat te duidelijker spreekt naarmate het materiaal zuiverder is. In diezelfde mate echter worden de gegevens schaarscher, zoo schaarsch ten slotte, dat toevallige afwijkingen een overwegenden invloed zouden kunnen uitoefenen.

In deze omstandigheden moet onze eerste definitieve conclusie deze zijn: o n s m a t e r i a a l i s o n v o l d o e n d e t o t h e t l e v e r e n v a n e e n s t r e n g b e w ij s. Wat de afzonderlijke deelen van het onderzoek betreft, kan men daarin ten hoogste een sterke aanduiding vinden.

Ten aanzien van enkele punten echter zijn die aanduidingen, in hun onderling verband, zoo sterk, dat men er overtuigende bewijskracht aan toekennen mag.

Dat geldt o. i. in de eerste plaats van h e t b e s t a a n e e n e r s c h o m m e l i n g i n d e z o n s w e r k z a a m h e i d z o o w e l a l s i n h e t k l i m a a t, grooter dan de bekende elfjarige zonnevlekken-schommeling. Berustte deze conclusie enkel op het materiaal

der strenge winters (Tabel I, Eerste Mededeeling), dan zou ze, hoewel zeer waarschijnlijk, niet als vaststaand beschouwd kunnen worden. Waar wij echter een dergelijke schommeling terugvinden in verschillende elementen der zonswerkzaamheid, en de mogelijkheid — ja, waarschijnlijkheid — van een oorzakelijk verband tusschen de twee verschijnselen voor de hand ligt, wordt een bloot toevallig samentreffen geheel onaannemelijk, vooral ook in verband met de reeds door Köppen en Nordmann gevonden correlatie tusschen den gang der zonswerkzaamheid en de temperatuur in de tropische gewesten.

Daarentegen staat de aard dezer schommelingen nog niet vast. Hoewel het parallelisme tusschen de frequentie der strenge winters en der Relativ-Zahlen het best tot uiting komt als men 32 elfjarige perioden = 356 jaar, tot grondslag neemt (Vgl. diagram 1, Eerste Mededeeling) en men anderzijds zoowel in de zonswerkzaamheid als in 't klimaat aanduidingen vindt van een kortere periode; is toch de 89-jarige periodiciteit in ons materiaal de eenige duidelijk aangewezen periode; onderstellingen ten aanzien van de physische oorzaak der schommelingen (van welke onderstellingen wij ons hier onthouden hebben) kunnen misschien deze zaak tot klaarheid brengen. Wat den omvang der periodiciteit betreft, mogen wij dus slechts voldoende gewaarborgd achten: vertraging en verslapping der elfjarige zonsschommeling, benevens vermindering van het aantal koude winters, om de 89 jaar.

Voorts schijnt wel genoegzaam vast te staan, dat zéér sterke afwijkingen in de „normale" 89-jarige schommeling (die wellicht in werkelijkheid uitvloeisels zijn van een nog langduriger periode), tot uiting komen zoowel in de zonswerkzaamheid als in het klimaat. (Zie de aanzienlijke versnelling en versterking der zonsschommeling in de laatste helft der XIe 89-j. periode — laatste helft der achttiende eeuw — en de exceptioneel hooge kou-factoren voor dien tijd.

Ten slotte volgt uit al het voorafgaande, en misschien als gewichtigste gevolgtrekking: dat de studie van andere elementen der zonswerkzaamheid, buiten de talrijkheid der zonnevlekken, ten zeerste de aandacht verdient, in verband met de meteorologische verschijnselen.

Dat de mogelijkheid eener weêr-prognose op langen termijn, althans met een groote mate van waarschijnlijkheid en voor een beperkt, hoewel uitgestrekt gebied, reeds in het hier verkregen resultaat ligt opgesloten, is duidelijk. Evenzoo het belang van het gevondene ter verklaring van geografische en geologische verschijnselen op aarde. Dienaangaande echter treden wij hier niet in bijzonderheden.

Sterrekunde. — De Heer J. A. C. OUDEMANS biedt, als tweede mededeeling betreffende zijne reis naar Réunion voor den Venusovergang, aan een: Toevoegsel tot zijn eerste „*bericht*", (medegedeeld in de zitting van 25 Maart j.l.) „ *omtrent de bepaling der Lengte van St. Denis, (Ile de la Réunion), uitgevoerd in* 1874," tevens bevattende eenige mededeelingen omtrent de waarneming van den overgang.

Willende overgaan tot het verbeteren der onvolkomenheden, die nog aan mijn eerste bericht waren op te merken, ben ik begonnen met, voor de oogenblikken, waarop goedgekeurde bedekkingen waren waargenomen, de in mijne vorige mededeeling, in de noot op blz. 617 en 618 besprokene verbetering te berekenen, van de parallactische correctie van NEWCOMB; deze verbetering bedroeg, zooals gezegd is:

$$+ 0''67 \, sin \, D + 0''05 \, sin \, (D - g) - 0''09 \, sin \, (D + g'),$$

waarin D de middelbare elongatie der maan van de zon, g de middelbare anomalie der maan en g' die der zon beteekent.

D en g waren uit de achter de verhandeling van NEWCOMB voorkomende Table I en II te ontleenen; de eenheid is daar echter, overeenkomstig de door HANSEN bij zijn maanstafels ingevoerde methode, niet een graad, maar een middelbare dag, zoodat de uit die tafels ontleende getallen nog respectievelijk met 12°,19 en 13°,065 vermenigvuldigd moeten worden, om ze tot graden te herleiden. Wat g' aangaat, deze was, voor het doel nauwkeurig genoeg, uit de tafels van LARGETEAU, in de Conn. des Temps voor 1846, af te leiden.

De gevondene verbetering betreft echter nog niet de ware, maar de middelbare lengte, bij HANSEN $n \delta z$ genoemd, en moet nog door vermenigvuldiging met $(1 + 2e \, cos \, g \ldots.)$ tot eene verbetering der ware lengte herleid worden, terwijl deze dan nog tot verbeteringen in rechte opklimming en declinatie moeten omgezet worden; voor deze laatste omzetting maakte ik gebruik van de uit den Nautical Almanac ontleende uurbewegingen de maan in rechte opklimming en declinatie, waaruit de richting der maansbeweging ten opzichte der parallel onmiddellijk was af te leiden.

De correctie der maans-efemeriden in den Nautical-Almanac, door NEWCOMB op blz. 41 zijner verhandeling, (*Investigation of corrections to* HANSEN'S *Tables of the Moon; with tables for their application, forming Part III of papers published by the Commission on the Transit of Venus,* Washington: *Government Printing Office*, 1876), voor het tijdvak 1 Sept. 1874 tot en met 31 Januari 1875 medegedeeld, werden nu, voor zoover de beide eerste maanden van dit

tijdvak aangaat, met de gevondene getallen verbeterd; en in plaats van de door de meridiaanwaarnemingen opgeleverde correcties, werden nu in de berekeningen der Lengte uit de sterrebedekkingen, de „verbeterde NEWCOMB's correcties" toegepast. Het moest nu van zelf voor den dag komen, welke correcties de voorkeur verdienden, en het werd spoedig duidelijk, dat het de laatst bedoelde waren. De groote correcties in declinaties voor 19 Sept. en 16 Oct. 1874 gevonden, (— 4″.3 en — 4″.1) waardoor o.a. de tweede, den 19 September waargenomene bedekking verworpen werd, bleken aan de onnauwkeurigheid der meridiaanwaarnemingen te moeten toegeschreven worden.

Ik zal hier nu de bijzonderheden der berekening laten volgen. (zie tabel p. 81).

Deze correcties werden aan die, welke reeds in mijne eerste mededeeling, blz. 425, als de van NEWCOMB afkomstige zijn aangegeven, toegevoegd, en daarna aan al de berekeningen der bedekkingen, met rooden inkt, de noodige veranderingen aangebracht.

Alvorens tot eene tweede mededeeling over te gaan, heb ik alle berekeningen nog eens grondig nagezien, en daardoor nog eenige verbeteringen kunnen aanbrengen; enkele bedekkingen, die verworpen waren, konden, na eene gecorrigeerde fout, toch opgenomen worden.

Ik zal kortelijk hier de wijzigingen opgeven, die in mijn vorig bericht zijn aangebracht.

Daartoe zal ik eerst aangeven, welke de nummers waren, die de aldaar aangegevene waarnemingen oorspronkelijk droegen. Deze zijn: Nos. 1, 3, 4, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35, 36, 37.

In de 3e kolom van blz. (622) 7 zijn een paar schrijf- of drukfouten blijven staan; in plaats van Cordoba III 1589 moet namelijk gelezen worden Cordoba XVIII 1589, en in plaats van Cordoba XVIII 124 . . . Cordoba XVIII 1612.

Van de onbenoemde sterren was de rechte klimming en declinatie niet ingevuld, dit is in de Engelsche uitgave wel geschied, en zal ook hieronder plaats hebben.

Verworpen waren dus de nummers 2, 5, 6, 8, 13, 15, 17, 19, 21, 26, 33, 38, 39.

N°. 2. (Ingang van Arg. Z. 233, N°. 77, op het erf van het havenkantoor door mij waargenomen den 19 September), had voor de correctie der O.Lengte gegeven —21s,31. Dit groote getal bleek grootendeels te wijten te zijn aan de veel te groote correctie (—4″3) aan de declinatie der maan aangebracht, na raadpleging der meridiaanwaarnemingen. Met de verbeterde correctie naar NEWCOMB was

1874		M T.Gr.	D	g	g'	0"67 $\sin D$	0"05 $\sin (D-g)$	— 0"09 $\sin (D+g')$	Som $= \Delta\, n\, \delta z$	$\Delta \zeta$	$\Delta \alpha$	$\Delta \delta$
Sept.	19	5ʰ8	105°5	256°7	257°	+0"64	—0"02	—0"00	+0"62	+0"60	+0"68 = +0ˢ04	+0"01
	21	7.5	130.5	283.5	259	+0.51	—0.02	—0 05	+0.44	+0.45	+0.48 = +0.03	+0.11
	22	3.6	140.9	294.6	260	+0.42	—0.02	—0.06	+0.34	+0.35^5	+0.34 = +0.02	+0.11
	22	10.3	144.1	298.1	260	+0.39	—0.02	—0.06	+0.31	+0 32^5		
	26	4.8	190 3	347.5	264	—0.12	—0.02	—0.09	—0.23	—0.26	—0 22 = —0.01^5	—0.12
Oct.	2	11.5	267.1	69.8	270	—0.67	—0.01^5	—0.00^5	—0.69	—0.71	—0.79 = —0 05	+0.07
	4	11.6	291.5	95.9	272	—0.62	—0.01	+0.04	—0.59	—0.58	—0.60 = —0.04	+0.18
	15	3.8	61.7	235.3	283	+0.59	—0.01	+0.02	+0.60	+0.56	+0.63 = +0.04	—0.09
	16	5.0	74.3	248.8	284	+0 64	—0.00^5	+0.00	+0.64	+0.61	+0.70 = +0.05	—0.02
	17	7.2	87.7	263.2	285	+0 67	—0.00	—0.02	+0.65	+0 64	+0.72 = +0.05	+0.06
	18	8.3	100.3	276.7	286	+0.66	—0.00	—0.04	+0.62	+0.62^5	+0.68 = +0.04^5	+0.13
	19	7.4	112.5	289.7	287	+0.62	—0.00	—0.06	+0.56	+0.58	+0.60 = +0.04	+0.17

deze — $0^s,45$ en + $0'',3$, (dus die der declinatie zelfs met een ander teeken,) en werd de correctie der O.Lengte — $6^s,85$, niet grooter dan verscheidene andere.

N°. 5 en 6. (Ingangen van Arg. Z. 311, N°. 72 en 75, op het erf van het havenkantoor door mij waargenomen den 21 September). Bij de herleiding dezer twee waarnemingen bleek de correctie des tijdmeters in het journaal met een verkeerd teeken te zijn genomen. Nadat deze fout hersteld was, waren de resultaten bevredigend.

N°. 8. Ingang eener ster 9^e gr. waargenomen door mij den 22 September, te $7^u38^m25^s,07$ op het erf van het havenkantoor, dus 34^m9^s na die van 33 Capricorni. Ik ben niet geslaagd deze waarneming te recht te brengen. Naar het kaartje te rekenen, dat met behulp van de Zonae van Argelander ter voorbereiding der waarnemingen gemaakt was, scheen de ster te moeten zijn N°. 18 van A. Z. 255, maar deze gaf: Corr. der O. L. + $58^s,24$. Vermoedende dat er eene vergissing in de minuten van den tijd had plaats gehad, herhaalde ik de berekening, dezen 1 minuut later aannemende, doch nu kreeg ik: Corr. der O. L. + $20^s,07$. De observatietijd zou dus nog eene halve minuut later moeten genomen worden, doch hiertoe achtte ik mij niet gerechtigd.

Er volgden nog twee bedekkingen, die door wolken gemist werden, waarschijnlijk is een van deze twee dus A. Z. 255 N°. 18 geweest, en komt de door mij waargenomene ster daar niet voor. Raadpleging van Schönfeld's zuidelijken atlas en van Gill's Catalogue leidde tot geen resultaat.

N°. 13 Ingang van 73 Piscium, 26 September, N°. 15, Ingang van 53 Geminorum en N°. 17 ingang eener ster van de $6\frac{1}{2}$ grootte, beide den 2 October; stonden als onzeker geboekt, en gaven ook te afwijkende resultaten. Het was den 25 September volle maan geweest; die ingangen hadden dus aan den lichten rand der maan plaats, en het is bekend hoe onzeker zij dan zijn. Van een plotseling verdwijnen is dan alleen bij sterren van de 1^e of 2^e grootte sprake.

N°. 19. Ingang van B. A. C. 5800, den 15 October, gaf ook wel eene sterk negatieve correctie der O. L., (— $13^s.14$), maar er bestond geene reden die te verwerpen; de ingang had plaats aan den donkeren rand, de ster was van de grootte $6\frac{1}{2}$, dus in den kijker zeer helder, en het journaal maakt van geene onzekerheid melding.

N°. 21. Ingang van A. Z. 223 N°. 48, waargenomen door den Heer E. F. v. d. Sande Bakhuyzen den 16 October, gaf + $33^s.70$; N°. 26, ingang eener ster, waarvan de plaats was $20^u5^m16^s$ —$25°10'46''$, gaf — $120^s,6$ en moesten dus beide verworpen worden.

Ook met N°. 33 was ik niet gelukkiger. De te Leiden bepaalde

ster gaf een onvoldoend resultaat ($+21^m38^s$), en het is mij niet gelukt, in de sterrelijsten eene andere ster te vinden, die aan de eischen voldoet.

Beter slaagde ik met N°. 38.

N°. 38 was mij opgegeven door den heer BAKHUYZEN als ingang van ξ Piscium, den 28 October; het blijkt echter, dat deze ster niet bedekt werd, en dat het 24 Piscium moest zijn; en dit aannemende kwam ik tot een voldoend resultaat.

Bij N°. 39, uitgang, aan den donkeren rand, van 59 Geminorum, den 26 November, kon slechts door eene opeenstapeling van veranderingen die, wel is waar, elk op zich zelve, niet geheel onwaarschijnlijk waren, een, niet eens zeer bruikbaar resultaat verkregen worden; het werd dus noodzakelijk geacht ook deze waarneming te verwerpen.

Omtrent N°. 27 valt op te merken, dat op blz. 622 in kolom 2 staat S. B., d. w. z. dat zoowel de heer SOETERS als de heer BAKHUYZEN de bedekking (een ingang aan den donkeren rand) waarnamen; daar nu de heer BAKHUYZEN een tijdstip aangaf, 4^s *later* als dat van den heer SOETERS, zoo achtte ik het zijne aannemelijker, te meer, daar het beter met de andere resultaten overeenkwam.

Over het algemeen hebben de pogingen om de sterrebedekkingen, die aanvankelijk mislukt schenen, terecht te brengen, meer arbeid gekost, dan de bedekkingen, waaraan niets haperde.

Nog moet ik opmerken, dat de heer SOETERS zelf eene kleine rekenfout verbeterd heeft in zijne berekening der waarnemingen, die gedaan werden ter bepaling der betrekkelijke ligging der verschillende observatieplaatsen; doch verzuimd heeft het verbeterde getal op den ingeleverden eindstaat mede te deelen. Die verbetering was deze, dat de op blz. 619 medegedeelde Lengte beo. Greenwich van de observatieplaats op het erf van onze woning, in plaats van $3^u41^m48^s,11$ moet gelezen worden $48^s,06$. Tevens verbetere men de drukfout op blz. 620, regel 18 v. o. waar 0,272035 staat, in plaats van 0,272535; en die op blz. 621 regel 7 v. o., waar in plaats van *die* moet gelezen worden: *welks koorde*.

De in de vergadering van Maart medegedeelde lijst van resultaten, (zie blz. 622 van het vorige deel) worden nu gewijzigd zoo als hierachter volgt; zie tabel I*a* en I*b*.

De resultaten zijn, als wij ingangen en uitgangen te zamen nemen:

Correctie der Lengte naar Germain $-2^s,90 \pm 0^s,64$ (m. fout),

als wij ze van elkander scheiden $-0,81 \pm 1,22$ („ „).

Ik moet hier de opmerking bijvoegen dat het niet aan ons gelegen heeft, dat er zooveel minder uitgangen dan ingangen zijn waargenomen. Op zich zelf heeft men altijd meer kans, ingangen dan uitgangen aan den donkeren maansrand waar te nemen; kort na nieuwe maan, tot een paar dagen na het eerste kwartier ziet men met een goeden kijker aan den oostkant der maan licht eenige sterren van de 8^e, 9^e of des noods 9$^1/_2$ grootte, waarvan men met een weinig oplettendheid den ingang kan waarnemen; voorbereiding is daartoe niet noodig.

Voor de waarneming van uitgangen aan den donkeren maansrand moet men met behulp van sterrekaarten, eene tijdroovende voorbereiding maken; van uur tot uur de parallaxis in R. O. en Decl. en aldus de schijnbare plaats der maan berekenen, die op de kaart afzetten, en dan door constructie de oogenblikken afleiden, waarop de in de termen vallende sterren moeten uittreden. Voor de zuidelijkste declinaties moesten wij de sterrekaarten eerst zelf teekenen, met behulp van ARGELANDER's zuidelijke Zonae. Dan is eene vooruitberekening naar de bekende formules altijd nog wel gewenscht.

De hier beschrevene bewerking hebben wij uitgevoerd, zoowel voor de dagen vóór als na volle maan, en het is veel toeval geweest dat het weêr ons in deze laatste helft der maanmaand steeds zoo ongunstig geweest is.

Na deze herziening der berekeningen scheen er nog eene kleine negatieve correctie van de Lengte van St. Denis naar Germain waarschijnlijk; het is slechts jammer, dat er omtrent de grootte der correctie onzekerheid heerscht. Men lette echter op het volgende:

Toen AUWERS in 1884 een fundamentalen meridiaan voor Australië wilde bepalen, waarvoor hij dien van SYDNEY koos, wendde hij daartoe de 78 van 1873 tot 1876 in Windsor (N. S. Wales) door TEBBUTT en de 18 door ELLERY in 1874 en 75 te Melbourne waargenomen sterrebedekkingen aan. Verder paste hij aan de maans-ephemeriden van den Nautical Almanac de boven besprokene correctie naar HANSEN toe, en nam voor de verhouding van den maanstraal tot de Hor. Parallaxis de door mij gevondene waarde $k = 0{,}27264$ aan. (Zie Verslagen en Mededeelingen, Afd. Nat., 1^e Reeks, Deel X, blz. (25).

Maar vreezende, dat er niettemin eene constante fout in de verkregene resultaten kon schuilen, liet hij tot controle een aantal bedekkingen berekenen, die, hetzij te Greenwich, hetzij op plaatsen waren waargenomen, waarvan de lengten door den telegraaf bepaald waren, en wel 31, waargenomen te Greenwich, 25 te Washington, 40 te Nikolajef, 44 te Oxford, 30 te Luxor, 46 te Straatsburg, 13

te Leipzig, 7 te Weenen, 3 te Koningsbergen, 2 te Moskou, 2 te Pulkowa, en 1 te Kiel.

Hij kon daardoor dan de correctie afleiden die aan eene lengte moest aangebracht worden, die door een ingang aan den donkeren rand bepaald was; deze vond hij, na een grafische vereffening:

voor	1873,0	$+ 1^s,08$,
„	1873,5	+ 1,63,
„	1874,0	+ 2,12,
„	1874,5	+ 2,52,
„	1875,0	+ 2,84,
„	1875,5	+ 3,11,
„	1876,0	+ 3,27,
„	1876,5	+ 3,38,
„	1877,0	+ 3,52.

Met opzet heb ik hier de geheele tabel medegedeeld, om te doen zien, hoe standvastig de positiviteit der correctie was. Voor de uitgangen vond Auwers eene correctie die gemiddeld $+ 0^s,23$ grooter was. [Hoewel dit een getal is, dat met in achtneming van gewichten gevonden is, komt het mij echter tamelijk onzeker voor; ik vind namelijk voor zijne midd. fout $\pm 0^s,64$]. Het blijkt hieruit, dat die correctie niet aan eene verkeerde waarde van den maansstraal, maar aan eene doorloopende fout der maanstafels moet toegeschreven worden.

Willen wij nu deze correctie toepassen, (en dit is dunkt mij volkomen rationeel), dan moeten wij ook voor de verhouding k van den schijnbaren straal der maan en de horizontale parallaxis dezelfde waarde aannemen die Auwers gebruikt heeft, en dus aan onze Lengte de daarvoor noodzakelijke correcties aanbrengen.

De hiertoe noodige formules waren gemakkelijk af te leiden. Het verschil in rechte klimming namelijk tusschen de plaats der ster, nadat daaraan, met een verkeerd teeken de parallaxis der maan (berekend voor het punt, waar de bedekking plaats had) is toegevoegd, en het maansmiddelpunt, is in de schema's aangeduid door I; verder is, de geocentrische straal der maan, (die bij deze berekening gebruikt wordt,) = R, de horizontale parallaxis Π en het verschil in declinatie tusschen de herleide sterreplaats en het maansmiddelpunt v noemende,

$$\mathrm{I} = \frac{1}{15}\, sec.\, \frac{d' + D}{2} \sqrt{R^2 - v^2},$$

en hieruit

$$\partial \mathrm{I} = \frac{\mathrm{I}\, R}{R^2 - v^2}\, \partial R,$$

daar nu

$$R = \Pi k \text{ en dus } \partial R = \Pi \partial k$$

is, zoo is:

$$\partial \mathrm{I} = \frac{\mathrm{I}\, R\, \Pi}{R^2 - v^2}\, \partial k = \frac{\mathrm{I}\, R^2}{R^2 - v^2} \cdot \frac{\partial k}{k}.$$

De herleiding van de R. O. der ster tot die van het schijnbare maans-middelpunt is $\mp \mathrm{I} + \mathrm{II}$; deze 2e term is onafhankelijk van k; van den eersten term geldt het bovenste teeken voor ingangen, het onderste voor uitgangen.

Is nu de uurbeweging der maan in R. O. $= \Delta\, \alpha$, dan is de correctie van den midd. Tijd Greenwich $= \frac{\mp \mathrm{I} + \mathrm{II}}{\Delta\, \alpha} \times 3600^s$ en de correctie der O. Lengte $= \frac{\pm \mathrm{I} - \mathrm{II}}{\Delta\, \alpha} \times 3600^s$, derhalve, differenteerende; en voor k 0.272525 en $\partial k = + 0.000115$ aannemende:

$$\partial \text{ O. L.} = \pm 3600 \times \frac{0.000115}{0.272525} \cdot \frac{\mathrm{I}\, R^2}{(R^2 - v^2)\, \Delta\, \alpha}.$$

$$= \pm (0{,}1814) \frac{\mathrm{I}\, R^2}{(R^2 - v^2)\, \Delta\, \alpha},$$

waarin het getal tusschen haakjes reeds logarithme is, en de logarithmen der andere factoren uit de reeds voltooide berekening ontleend kunnen worden. Het + teeken geldt voor de ingangen, het — teeken voor de uitgangen.

Op die wijze heb ik de correcties verkregen, die in Tabel II zijn medegedeeld, en daarmede eene nieuwe lengte verkregen. Ik acht het echter verkieselijk geen onderscheid tusschen ingangen en uitgangen te maken. Dan zou de correctie zijn — $2^s{,}15 \pm 0^s{,}79$ (*m.f.*)

Correctie volgens Auwers voor 1874, 80: $+ 2^s{,}71 \pm 0^s{,}50$ [1])

zoodat de finale correctie dan zou zijn: $+ 0^s{,}56 \pm 0^s{,}93$.

Hoewel dus langs een anderen weg, en gebruik makende van eene waarschijnlijk noodige correctie, komen wij tot hetzelfde besluit als in onze eerste mededeeling, dat de correctie van de door Germain gevondene Lengte van St. Denis, voor zoover de door ons waargenomene sterrebedekkingen het kunnen doen beoordeelen, zeer gering

[1]) Deze m. f. is geschat steunende op de redeneering, dat het getal zelf, dat heet door grafische vereffening gevonden te zijn, op ongeveer 25 bedekkingen zal berusten, terwijl Auwers tot het resultaat is gekomen, (A. N. Bd CX, kolom 336), dat éene bedekking aan den donkeren rand, eene lengte geeft, waarvan de m-fout kan beschouwd worden als te bedragen $\pm 2^s 5$.

is. Let men op de middelbare fout, dan is het niet eens zeker of zij negatief of positief is, hoewel er meer waarschijnlijkheid voor eene kleine positieve correctie bestaat.

Ik heb in mijne vorige mededeeling nog verzuimd te vermelden, dat de herleiding der sterreplaatsen op 1874 uit alle op de Sterrewacht beschikbare sterrelijsten met veel zorg verricht is door den Heer H. Kress, amanuensis aan de Sterrewacht te Utrecht. Met het afleiden van de waarschijnlijkste plaatsen belastte ik mijzelf.

Het is niet van belang ontbloot hier mede te deelen, dat de meridiaanwaarnemingen van de maan, uitgevoerd te Leiden in September en October 1874, door den Heer H. Haga, toen waarnemend observator, (thans hoogleeraar in de natuurkunde aan de rijks-universiteit te Groningen), de volgende correcties heeft opgeleverd van de plaatsen in den Nautical Almanac, verbeterd voor de correctie naar Newcomb:

1874		Rand.	Waarn. — Berekening.		Aanmerkingen.
			△ d	△ δ	
September	21	I Boven	$-0^s.14$	$-4''.7$	Hevige undulatie
»	24	I Boven	+0.07	+1.3	Door wolken.
»	26	II Onder	—0.28	+0.1	
»	27	II Onder	—0.08	+1.9	
»	30	II Onder	—0.04	—5.1	Door wolken.
October	1	II	—0.07		
»	15	I	+0.35		Zeer zwak, onzeker
»	20	I Boven	+0.22	—1.4	Hevige undulatie.
»	22	I Boven	+0.13	+0.8	
»	24	I Boven	+0.15	+1.8	
»	26	II Onder	—0.08	+1.1	
»	27	II Onder	—0.12	+1.3	
»	28	II Onder	—0.14	+2.3	Door wolken.
»	30	II Boven	—0.14	—0.5	
Arithmetisch midden :			$-0^s.01$	—0.1	

Deze resultaten zijn nog niet uitgegeven, maar mij onlangs door Dr. E. F. van de Sande Bakhuyzen medegedeeld.

Het is de moeite waard ook de andere bepalingen van de Lengte van St. Denis de la Réunion hier bijeen te voegen. Dr. E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, had de goedheid mij die te verschaffen. Om niet al te uitvoerig te zijn, zullen wij slechts de uitkomsten mededeelen, die Lord LINDSAY en Dr. COPELAND eenerzijds en de hh. Löw en PECHÜLE anderzijds voor hunne stations, respectievelijk Belmont en Solitude, beide op het eiland Mauritius, vonden, terwijl de overbrenging op St. Denis door overbrenging van tijdmeters geschiedde.

Lord LINDSAY en Dr. COPELAND vonden, Dun-Echt Obs^{ns} III, blz. 171, voor Belmont door middel der 52 tijdmeters op de thuisreis[1]) $3^u50^m40^s,03$; door maanwaarnemingen:

uit 11 sterrebedekkingen (7 ingangen en 4 uitgangen aan den donkeren rand) $3^u50^m40^s,60 \pm 0^s,33$,
uit 12 maansculminaties 42,6,

Aan eerstgenoemd resultaat wordt een gewicht 2, aan het laatste een gewicht 1 toegekend, en zoo werd als eindresultaat aangenomen: $3^u50^m41^s27$.

Hieraf het lengteverschil met den vlaggestok te St. Denis, door overbrenging van tijdmeters bepaald: - 8^m53^s41
dan verkrijgen wij voor de Lengte van dien vlaggestok beoosten Greenwich

uit de tijdmeters $3^u41^m46^s62$,
„ „ maanwaarnemingen 47.86,

De duitsche waarnemers hadden in Solitude 6 maansculminaties en 3 sterrebedekkingen waargenomen, deze gaven voor Solitude
$3^u50^m39^s52 \pm 3,29$
en $40,33 \pm 1,91$
waaruit afgeleid kan worden: $40,13 \pm 1,65$

Nu lag Solitude $0^s,89$ west van Belmont,
Belmont $8^m53,41$ oost van St. Denis,
dus Solitude 8 52 ,52 „ „ „ „ ,

En dus de lengte van St. Denis (vl.stok), o. v. Gr. $3^u41^m47^s,61$.
Voegen wij nu al de resultaten bijeen, dan hebben wij:

---

[1]) De uitreis heeft helaas geen resultaat opgeleverd, „daar de gangen der tijdmeters na de landing niet konden bepaald worden", (daar er verzuimd was ze op te winden?) En door dit ongeval verliest ook de thuisreis veel van hare waarde, doordien het onderscheid tusschen den zeegang en den gang aan wal niet is geëlimineerd kunnen worden. AUWERS maakt reeds deze opmerking in „Die Venus-Durchgänge 1874 und 1882. Bericht über die Deutschen Beobachtungen, Deel VI, blz. 265, en wij zullen dus ook liever dit resultaat niet laten medestemmen.

Door tusschenkomst van BELMONT,			Gew.
maanwaarnemingen:	$3^u41^m47,86$	$\pm 0,90$	1,25
Door tusschenkomst van SOLITUDE,			
maanwaarnemingen:	47,61	$\pm 2,00$	0,25
Bepaling van GERMAIN (maansculminaties):	47,40	$\pm 0,76$	1,72
„ door OUDEMANS en BAKHUYZEN, sterrebedekkingen, met correctie naar AUWERS:	47,96	$\pm 0,93$	1,16
	$47^s,69$	$\pm 0^s,44$	4,38

Nu eenmaal de Lengte onzer observatieplaats zoo goed mogelijk bepaald is, acht ik het tijdstip gekomen onze waarneming van den in- en uitgang van Venus voorbij de zon op 9 December mede te deelen.

De ingang had zeer in de vroegte plaats, toen de zon nog slechts een vijftal graden boven den horizon was. Het weer was helaas, niet geheel helder. Er vertoonde zich in het oosten, eenige graden boven den horizon, eene donkere wolkbank, en het was te vreezen, dat op het oogenblik van de tweede aanraking de zon daar juist achter zou staan. Zoo gebeurde het ook, hetgeen te meer te bejammeren was, omdat het station Réunion juist voor die aanraking uitgekozen was.

Bij de eerste aanraking unduleerde de zonnerand sterk.

Onze waarnemingsplaats was op de batterij, in de onmiddellijke nabijheid van de heliometertent; hare lengte moet dus aangenomen worden: $3^u41^m47^s,81 + 0,26 = 48^s,07$.

Ik meende op $5^u38^m20^s$ M. Tijd een indruk te zien, dien ik voor den eersten hield, dien Venus op de zon maakte. Eene voorbijdrijvende wolk belette mij verder te zien of ik gelijk gehad had. Toen omtrent eene minuut later de zon weer te voorschijn kwam, kon ik den indruk niet meer onderscheiden. Te $5^u41^m20^s$ was hij echter zeker te zien. De plaats, waar ik den indruk toen zag, kwam volkomen overeen met die, waar ik hem drie minuten vroeger gemeend had te zien. Niettemin moet, daar Venus in die drie minuten zich zes sekonden naar binnen verplaatst moet hebben, de ingang als mislukt beschouwd worden. Men kan het midden tusschen de twee genoemde oogenblikken als eene benadering aanzien, maar van eene nauwkeurigheid der sekonden is geene sprake.

De tweede aanraking werd, zooals gezegd is, door wolken gemist.

Daarentegen namen zoowel de heer SOETERS als ik, de beide laatste aanrakingen waar.

De formules, die de Nautical Almanac van 1874, op blz. 434, mededeelt ter berekening der aanrakingen, zijn de volgende:

Voor de eerste buitenste aanraking:

$t = 13^u 45^m 58^s - [2,5773]\, \varrho\, sin\, l - [2,7049]\, \varrho\, cos\, l\, cos\, (\lambda + 136°39'.9)$,
voor de eerste binnenste aanraking:
$t = 14^u 15^m 24^s - [2,6992]\, \varrho\, sin\, l - [2,7462]\, \varrho\, cos\, l\, cos\, (\lambda + 147°55'.7)$,
voor de tweede binnenste aanraking:
$t = 17^u 57^m 26^s + [2,8253]\, \varrho\, sin\, l + [2.5265]\, \varrho\, cos\, l\, cos\, (\lambda - 55°37'.8)$,
voor de tweede buitenste aanraking:
$t = 18^u 26^m 54^s + [2,7374]\, \varrho\, sin\, l + [2,5014]\, \varrho\, cos\, l\, cos\, (\lambda - 37°50'9)$;
waar de tijden in middelbaren tijd te Greenwich bedoeld zijn, en ϱ de voerstraal, l de geocentrische breedte en λ de lengte, beO. Greenwich, van de waarnemingsplaats beteekent.

Substitueert men hierin $log\ \varrho\ sin\ l = 9.5488\ (-)$, $log\ \varrho\ cos = 9.9707^5\ (+)$; $\lambda = 55°26'95$ en telt men bij de verkregene tijden op $3^u 41^m 48^s.1$ dat wij nu voor de batterij moeten aannemen, en dat blijkens het voorgaand onderzoek, waarschijnlijk geene sekunde fout is, dan hebben wij de volgende samenstelling:

Aanr.	M. T. Grw.	M. T. St. Denis	Waarn O.	S,	W.-B. O.	W.-B. S.
I	13u55m55s,0	17u37m 43s,1	17u39m50s:		+1m17s:	
II	14 26 19, 3	18 8 7 ,4	gemist			
III	17 58 43, 5	21 40 31 ,6	21 39 16 ,2	17s.6	—1 15 ,4	—1 14,0
IV	18 28 23, 4	22 10 11 ,5	22 9 9 ,7	12 ,5	—1 1 ,8	—0 59,0

Noch door den heer SOETERS, die met den kijker van den heliometer waarnam, noch door mij, die den Fraunhoferschen kijker van den heer de BEAUFORT gebruikte [1]), werd iets van den zoogenaamden zwarten druppel gezien. Eerstgenoemde kijker was voorzien van de sterkste vergrooting, van 86 maal; laatstgenoemde van eene van 121,5 maal.

Ik kan deze mededeeling niet eindigen zonder een woord van dank te hebben uitgebracht zoowel aan de Nederlandsche en Indische Regeering, die zooveel in haar vermogen lag, de zending naar Réunion gesteund hebben; als aan hen, — de Maatschappij Teyler, de Hollandsche Maatschappij de Wetenschappen, beide te Haarlem en den Heer de BEAUFORT, die door het leenen van kostbare instrumenten, (foto-heliograaf, heliometer en kijker), de zending de noodige hulpmiddelen verstrekten, voorts ook aan den Gouverneur van Réunion, (den Heer DE LORMEL) [2]), den Maire van St. Denis, (Med. Dr. SINÈR) den directeur der Banque de la Réunion, (den Heer BRIDET), die ons

[1]) In mijne vorige mededeeling heb ik abusivelijk den eigenaar van dezen kijker den heer STOOP genoemd; deze was in het jaar 1835 de eigenaar, toen KAISER er mede zijn waarnemingen op de komeet van Halley volbracht.

[2]) Nauwelijks waren wij op de reede van St. Denis geankerd, of de havenmeester kwam, namens den Gouverneur, in eene barkas, ons zijne hulp aanbieden voor vervoer naar den wal van personen, bagage en instrumenten.

dikwijls met raad en daad bijstonden, en verder verscheidene andere inwoners van St. Denis, die hunne huizen voor ons openstelden. Ik noem hieronder de Heeren BERTHO, HUGOT, DE TOURISEN PEZZANI. In den horlogemaker CHAILLIEY troffen wij gelukkig een bekwamen instrumentmaker aan, die herhaalde malen noodzakelijke herstellingen aan onze instrumenten uitvoerde.

Ook moet ik vermelden dat de ingenieur bij den Geografischen Dienst SOETERS, helaas, reeds op de reis van Batavia, via Aden, naar Réunion, de eerste aanvallen te verduren had van de leverkwaal, die hem weinige jaren later, 10 April 1879, ten grave sleepte. Soms was hij te St. Denis, verscheidene dagen achtereen, verhinderd, mij bij den heliometer bij te staan, als wanneer de Heer ERNST BAKHUYZEN zijne taak welwillend overnam. Bij die gelegenheid werd hij met de meeste zorg door den officier van Gezondheid MUIRCEC behandeld.

Ik kan ook niet nalaten hier van de vele hulp te gewagen, die wij van den ons toegevoegden amanuensis T. F. BLANKEN voor allerlei bemoeiingen gehad hebben.

De heliometer, die door MERZ te Munchen geleverd was, heeft mij door zijne vele gebreken, veel moeite en hoofdbreken gekost, en talrijke onderzoekingen, het instrument betreffende, bleken naderhand waardeloos te zijn. Slechts weinige dagen vóór den overgang werd een gebrek ontdekt, waardoor de rectificatie van den parallactischen voet telkens verloren ging, en dus alle *positiehoeken* onbetrouwbaar waren. Ik heb er niettemin volledige stellen metingen mede gedaan, nl. *afstanden* van de zoogenaamde Perseus-sterren, ten einde de waarde der schaaldeelen te bepalen, en verder twee stellen van acht afstanden van de randen van Venus en de Zon; het eerste stel van de naaste en verste randen, het andere langs de voordeeligste koorde. (Versl. en Meded. Nat. Afd. 2e Reeks, Dl. IX, blz. 127).

De fouten der deelstrepen dezer schalen of verdeelingen, (die dienen om de verschuiving der objectiefhelften te meten), moeten nog bepaald worden; ik hoop dit weldra te doen en dan op die metingen terug te komen.

Het is jammer dat de lucht, hoewel zij het meten met den heliometer wel toeliet, zoo nadeelig op de clichés gewerkt heeft, die de fotoheliograaf had moeten opleveren. De randen van Venus waren over het algemeen zoo uiteenvloeiend, dat van afstanden meten onder een mikroskoop geene sprake kon zijn. Dr. P. J. KAISER, bijgestaan door den Heer M. B. ROST VAN TONNINGEN, heeft al gedaan wat in zijn vermogen was, om te slagen, maar tegen atmosferische toestanden zijn wij in deze zaken onvermogend.

TABEL I*a*.

Resultaten voor de correctie der O. Lengte van St. Denis-Réunion (naar Germain), door sterrebedekkingen verkregen, geen onderscheid makende tusschen in- en uitgangen.

N⁰.	1874	Waarnemer	Naam of schijnbare plaats der ster.	Grootte	In-of Uitgang	△ *L* Germain	*G*	*G* △ *L*	*ε*	*G ε*²
1	Sept. 19	O.	Arg. Z. 223 No. 75	8½	*I*	+1s64	0.70	+1s15	+4s54	14.43
2	» »	O.	Cordoba XVIII. N⁰.77	8	*I*	−6.85	0.60	−4.11	−3 95	9.36
3	» »	O.	» „ N⁰.1589	9	*I*	+8.24	0.74	+6.10	+11.14	91.83
4	» »	O.	» „ N⁰.1612	8	*I*	+8.56	0.60	+5.14	+11.46	78.80
5	» 21	O.	Arg. Z. 311 No. 72	9	*I*	−6.02	0.90	−5.42	−3.12	8.76
6	» »	O.	» » » » 75	8½	*I*	−6 75	0.99⁵	−6.72	−3.85	14.75
7	» 22	O.	33 Capricorni	5½	*I*	+3.12	0.29	+0.90	+6.02	10.51
9	» »	O.	Arg. Z. 255 No. 27	7	*I*	−6.75*	0 50	−3.38	−3.85	7.41
10	» »	O.	» » » » 32	8	*I*	−0 42	0.63	−0.26	+2.48	3.88
11	» »	O.	» » » » 34	8	*I*	−1.37*	0.89	−1.22	+1.53	2.08
12	» »	O.	» » » » 35	7	*I*	−4.99	0.97	−4.84	−2.09	4.06
14	» 26	O.	73 Piscium	6½	*U*	+3.13*	0.91	+2.85	+6.03	33.09
16	Oct. 2	B.	53 Geminorum	6	*U*	−2 07*	0.28	−0.58	+0.83	0.19
18	» 4	O.	(9u 0m 39s.60) (+22° 57′ 38″.7)	7½	*U*	+1.70	1 00	+1.70	+4.60	21.16
19	» 15	O.	B. A. C. 5800	6½	*I*	−13.14	0.27	−3.55	−10.24	28.31
20	» 16	B.	Arg. Z 223 No. 47	8	*I*	−4.99	1.00	−4.99	−2.09	4.37
22	» »	B	(18u 3m 3s.135) (−28° 20′ 58″.7)	9	*I*	+0.13	0.40	+0.05	+3 03	3.67
23	» »	B.O.	Arg. Z. 223 No. 49	8	*I*	−4.09	0.95	−3.89	−1.19	1.35
24	» »	B.O.	» » » » 52	9	*I*	−4.03	0.51⁵	−2.08	−1.13	0.66
25	» »	B.O.	» » » » 51	8	*I*	−3.59	0.49	−1.76	−0.69	0.24
27	» »	B.	(18u 6m 41s.75) (−28° 0′ 56″.8)	8½	*I*	−5.53	0.99	−5.47	−2.63	6.85
28	» »	B.	Gould 24851	8½	*I*	−1.00	0.87	−0.87	+1.90	3.14
29	» 17	O.	(19u2m35s.76) (−27°54′17″.75)	9½	*I*	+0.02	0.19	+0.00	+2.92	1.62
30	» »	O.	Arg. Z. 241 No. 9	8½	*I*	−6.95	0.58	−4.03	−4.05	9.51
31	» »	O.	» » 231 » 12	8½	*I*	−2.40	0.35	−0.84	+0.50	0.09
32	» »	O.	» » » » 11	8½	*I*	−6.11	0.62	−3.79	−3.21	6.39
34	» 18	B.	» » 239 » 103	8	*I*	−6.47	0.95	−6.15	−3.57	12.10
35	» 19	B.	» » 247 » 99	9	*I*	−2.79	0.98	−2 73	+0.11	0.01
36	» »	B.	χ Capricorni	6	*I*	−4.46	0.97	−4.33	−1.56	2.36
37	» »	B.	(21u 2m 24s.71) (−21° 33′ 15″.1)	8½	*I*	−9.09	0.94	−8.54	−6.19	36.02
38	» 22	B.	24 Piscium	6½	*I*	−2.18	0 73	−1.59	+0.72	0.38
							21.80	+17.89 −81.14	30	417.38
								−63.25	$m^2 =$	13.91
									$m =$	±3.72
							21.80	−2s90	$\frac{m}{\sqrt{21.80}} = \frac{3.72}{4.67} = \pm 0.80$	

* Deze bedekkingen zijn naar de methode van Bessel berekend. De wijziging dezer methode, waarop ik in de noot op blz. 5 (620) van mijne vorige mededeeling zinspeelde, vindt men, zooals ik later bemerkte, bij Chauvenet, 1 Deel, blz. 556, in § 344 aangegeven. Zij bestaat daarin, dat men de coördinaten x, y, z, ξ, η en ζ niet van uur tot uur berekent, maar alleen voor het oogenblik der bedekking, met eene aangenomene Lengte ten opzichte van Greenwich tot den meridiaan dezer plaats herleid.

De verschillen met de resultaten naar de andere methode waren als volgt:

Bedekking No.	*R*	*v*	*B* - *O*.
9	16′ 6″6	15′ 47″8	− 0s65
11	16 7.7	12 5.5	+ 0.43
14	16 41.1	13 16.8	− 0.46
16	15 36.8	13 56.6	− 0.80
21	15 5.1	5 50.3	+ 0.17

De verschillen bleven dus alle beneden de sekunde tijds.

TABEL I*b*.

Resultaten voor de lengte van St. Denis de la Réunion, ingangen en uitgangen afzonderlijk.

De 3 uitgangen geven $\Sigma G =$ 2.19	$\Sigma G \Delta L = +$ 3.97	dus $\Delta L = +1^s.81$	
De geheele som was 21.80	— 63.25		
Dus de ingangen alleen: 19.51	— 67.22	$\Delta L = -3^s.43$	
		Gemiddeld	$-0^s.81$

ε	$G\varepsilon^2$
Ingangen.	
+ 5.07	17.99
— 3.42	7.02
+11.67	100.78
+11.99	86.26
— 2.59	6.04
— 3.32	10.96
+ 6.55	12.44
— 3.32	5.51
+ 3.01	5.71
+ 2.06	3.77
— 1.56	2.36
— 9.71	25.46
— 1.56	2.43
+ 3.56	5.07
— 0.66	0.42
— 0 60	0.19
— 0.16	0.01
— 2.10	4.37
+ 2.43	5.13
+ 3.45	2.26
— 3.52	7.19
+ 1.03	0.37
— 2.68	4.45
— 3.04	9.19
+ 0.64	0.40
— 1.03	1 03
— 6.66	30.12
+ 1 25	1.14
Uitgangen	
+ 1.32	1.58
— 3.88	4.21
— 0.11	0.01

Ingangen:

$27\ m^2 =$ 358.07

$m^2 =$ 13.26

$m = \pm$ 3.64

(deze niet gebruikt)

Uitgangen:

$2\ m^2 =$ 5.80

$m^2 =$ 2.90

$m = \pm$ 1.70

(deze niet gebruikt)

Bij elkander:

$29\ m^2 =$ 363.87

$m^2 =$ 12.55

$m = \pm$ 3.54

$\frac{m^2}{19.61} =$ 0.64 $\quad V = \pm 0^s.80$

$\frac{m^2}{2.19} =$ 5.27 $\quad V = \pm 2^s.30$

5.91

4 | 1.48 $\quad V = \pm 1^s.22$

TABEL II.

Resultaten voor ΔL (Germain) na aanbrenging der correctie voor straal. In- en uitgangen bij elkander.

No.	ΔL Germain	Corr.	Gecorr. ΔL.	G	$\overline{G \Delta L}$	ε	$G\varepsilon^2$
1	$+1^s64$	$+0^s85$	$+2^s49$	0.70	+1.74	+4.64	16.07
2	−6.85	+1.13	−5 72	0.60	−3.43	−3.75	7.64
3	+8.24	+0.77	+9.01	0.74	+6.67	+11.16	92.17
4	+8.56	+0.81	+9.37	0.60	+5.62	+11.52	79.63
5	−6.02	+0.74	−5.28	0.90	−4 75	−3.13	8.82
6	−6.75	+0.80	−5.95	0.995	−5 92	−3.80	14.37
7	+3.12	+0.90	+4.02	0.29	+1.17	+6.17	11.04
9	−6.75	+3.75	−3.00	0.50	−1.50	−0.85	0.36
10	−0.42	+0.74	+0.32	0.63	+0.20	+2.47	3.84
11	−1.37	+1.12	−0.25	0.89	−0.22	+1.90	3.21
12	−4.99	+0.78	−4.21	0.97	−4.08	−2.06	4.11
14 U	+3.13	−1.24	+1.89	0.91	+1.72	+4.04	14.85
16 U	−2.07	−1.60	−3.67	0.28	−1.03	−1.52	0.65
18 U	+1.70	−0.77	+0.93	1.00	+0.93	+3.08	9.49
19	−13.14	+1.39	−11.75	0.27	−3.17	−9.60	24.88
20	−4.99	+0.75	−4.24	1.00	−4.24	−2.09	4.37
22	+0.13	+0.97	+1.10	0.40	+0.44	+3.25	4.22
23	−4.09	+0.81	−3.28	0.95	−3.12	−1.13	1.22
24	−4.03	+0.88	−3.15	0.515	−1.62	−1.00	0.51
25	−3.59	+0.90	−2.69	0.49	−1.32	−0.54	0.14
27	−5.53	+0.74	−4.79	0.99	−4.74	−2.64	6.90
28	−1.00	+0.84	−0.16	0.87	−0.14	+1 99	3 45
29	+0.02	+1.06	+1.08	0.19	+0.21	+3.23	1.98
30	−6.95	+0.80	−6.15	0.58	−3.57	−4.00	9.28
31	−2.40	+0.92	−1.48	0.35	−0.52	+0.67	0.16
32	−6.11	+0.79	−5.32	0.62	−3.30	−3.17	6.23
34	−6.47	+0.92	−5.55	0.95	−5.27	−3.40	10.98
35	−2.79	+1.06	−1 73	0.98	−1.69	+0.42	0.18
36	−4.46	$+0.99^5$	−3.46	0.97	−3.36	−1.31	1.67
37	−9.09	+1.05	−8.04	0.94	−7.56	−5.89	32.61
38	−2.18	+0.77	−1.41	0.73	−1.03	+0.74	0.40
				21.80	+18.70		$30\, m^2 = 374.43$
					−65.58		$m^2 = 12.48$
					−46.88		$m = \pm\ 3.53$
				21.80	-2^s15		$\frac{m^2}{21.80} = 0^s572,\ \surd = \pm 0^s76$

Utrecht, 24 Juni 1905.

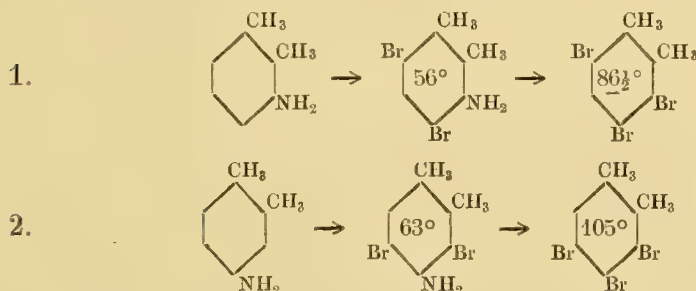
Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan namens de Heeren F. M. JAEGER en J. J. BLANKSMA: *„Over de zes isomere tribroomxylolen."*

(Mede aangeboden door den Heer A. P. N. FRANCHIMONT.)

In 1880 werden de zes isomere tribroomtoluolen bereid door NEVILE en WINTHER [1]) en in 1903 nogmaals op andere wijze door JAEGER [2]) met het doel den samenhang tusschen moleculaire en kristallographische symmetrie bij isomere benzolderivaten te bestudeeren. Om deze studie te kunnen uitbreiden op eene andere reeks van lichamen met analoog chemisch karakter hebben wij nu de isomere tribroom-xylolen bereid en geven hier een kort overzicht van de vormingswijze van deze lichamen; een meer uitgebreid verslag denken wij later in 't Recueil te publiceeren.

Tribroom-o-xylolen.

Deze lichamen werden bereid uitgaande van de orthoxylidinen 1-2-3 en 1-2-4 volgens onderstaand schema:

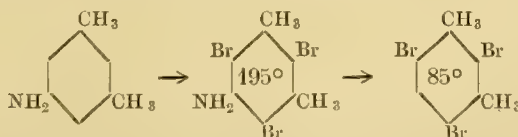


De orthoxylidinen werden in ijsazijn met de berekende hoeveelheid broom behandeld en daarna werd in de aldus verkregen dibroomxylidinen volgens de methode van SANDMEYER de NH_2-groep door Br vervangen. De gevormde tribroom-xylolen werden door stoomdestillatie gezuiverd.

Tribroom-m-xylolen.

3. Het 2-4-6-tribroom-m-xylol werd op verschillende wijzen bereid.

a. Uitgaande van symmetrisch xylidine,



Het sym. xylidine werd overgevoerd in tribroom-sym.-xylidine en

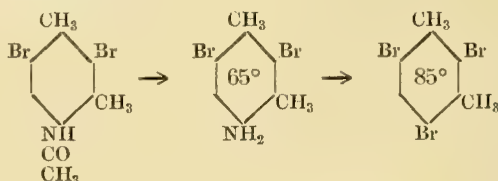
[1]) Ber. **13**. 974.

[2]) Dissertatie, Leiden, 1903.

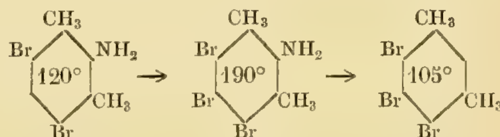
daarna werd de NH_2-groep geëlimineerd met behulp van amylnitriet onder toevoeging van fijn koper.

b. Uitgaande van 4-6-dibroom-2-amido-m-xylol, bereid volgens AUWERS [1]), verkrijgt men na vervanging van NH_2 door Br volgens SANDMEYER ook het 2-4-6-tribroom-m-xylol sp. 85°.

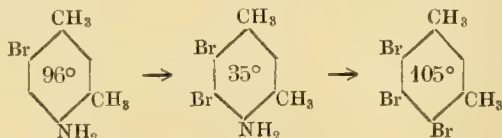
c. Het aceetxylidide 1-3-4 geeft door behandeling met broom in water het dibroomaceetxylidide [2]). Verwijdert men hieruit de acetylgroep door koking met zoutzuur en vervangt men daarna in het verkregen dibroomxylidine de NH_2-groep door Br, dan verkrijgt men eveneens het 2-4-6-tribroom-m-xylol.



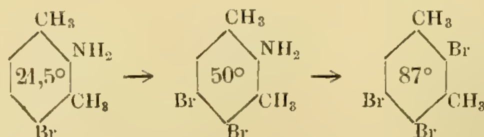
4. *a.* Om tot het 4-5-6-tribroom-m-xylol te komen werd het 4-6-dibroom-2-amido-m-xylol door broom overgevoerd in 4-5-6-tribroom-m-xylidine en uit dit lichaam de NH_2-groep verwijderd door diazoteering en koking met alkohol.



b. Uitgaande van het 6-broom-4-amido-m-xylol sp. 96° verkrijgt men door bromeering het 5-6-dibroom-4-amido-m-xylol sp. 35°, dat door middel van de SANDMEYER'sche reactie wordt overgevoerd in 4-5-6-tribroom-m-xylol



5. Het 2-4-5-tribroom-*m*-xylol werd, na verschillende mislukte pogingen om het op andere wijze te bereiden, eindelijk op de volgende manier gemaakt:



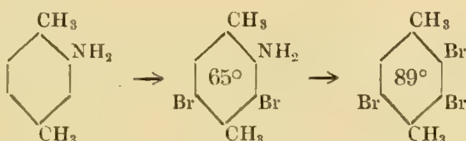
---

[1]) Ber. **32**. 3313.

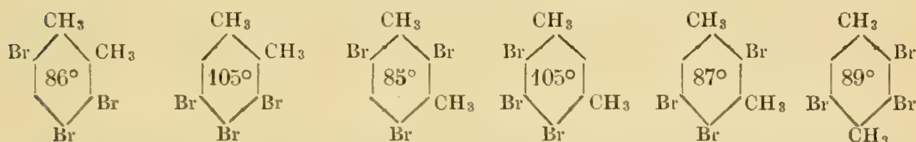
[2]) GENZ. Ber. **3** 225.

Uitgaande van het 4-broom-2-amido-*m*-xylol, bereid volgens NÖLTING[1]), werd door bromeering het 4-5-dibroom-2-amido-*m*-xylol verkregen en daaruit volgens SANDMEYER het 2-4-5-tribroom-*m*-xylol.

6. Eindelijk werd het tribroom-*p*-xylol nog gemaakt volgens onderstaand schema:



Aldus waren alle zes tribroomxylolen verkregen,



Wij wenschen ook hier onzen dank te betuigen aan Prof. FRANCHIMONT, die ons de preparaten voor dit onderzoek welwillend heeft afgestaan.

Zaandam, *Amsterdam,* Juni 1905.

Scheikunde. — De Heer S. HOOGEWERF biedt eene mededeeling aan van den Heer F. H. EIJDMAN Jr.: *„Over colorimetrie en over een colorimetrische methode om de dissociatie-constante van zuren te bepalen".*

(Mede aangeboden door den Heer A. F. HOLLEMAN).

Over colorimetrie.

In de laatste jaren zag ik mij genoodzaakt een groote hoeveelheid colorimetrische bepalingen te doen, die zoo nauwkeurig mogelijk moesten geschieden.

De onmogelijkheid om zonder voorzorgsmaatregelen, werkelijk nauwkeurige colorimetrische bepalingen te verrichten, deden KNECHT [2]) deze werkwijze geheel verwerpen. Daar de methode van KNECHT, om het gehalte van kleurstofoplossingen te bepalen door titreeren met titaanchloruur niet in alle gevallen bruikbaar is, is een poging om de colorimetrische methode te verbeteren niet ongewenscht.

---

[1]) Ber. **34**, 2261.

[2]) Journal of the Society of Dyers & Colorists 1904. blz. 242.

Beginsel der colorimetrische methode.

Uitgaande van de onderstelling, *dat door verdunning eener kleurstofoplossing noch de hoeveelheid, noch de aard, der in die oplossing aanwezige kleurstof verandert*, wordt het beginsel der colorimetrische methode in den regel aangeduid als volgt:

Heeft men twee kleurstofoplossingen, van dezelfde kleurstof en beschouwt men die in doorvallend licht, dan zijn de concentraties omgekeerd evenredig met de hoogten van gelijk gekleurde lagen.

Deze formuleering wordt onder anderen aangetroffen in Ostwald, Handbuch für Physiko-Chemische Messungen [1]) en in Heermann, Coloristische und Textilchemische Untersuchungen [2]).

Nu is de eerstgenoemde veronderstelling volstrekt niet algemeen als juist aan te nemen, integendeel in de praktijk van het colorimetreeren, doen zich de omstandigheden, waaronder zij juist is, zelden voor.

In het vervolg zullen kleurstofoplossingen, waarbij men deze onderstellingen wel mag maken en die dus zonder voorzorgsmaatregelen, gecolorimetreerd kunnen worden, *direct meetbaar* genoemd worden.

Zijn kleurstofoplossingen, die men onderzoekt, geen electrolyten, dan zal hun aard en hoeveelheid door verdunning der oplossing niet veranderen. Zulke kleurstoffen zijn dus direct meetbaar.

Anders is het met kleurstofzuren, basen en zouten. Deze zijn zelden direct te colorimetreeren. De oorzaak hiervan is somtijds gelegen in de electrolytische dissociatie, in andere gevallen is een hydrolytisch verschijnsel daaraan schuld. Indien men kleurstofzuren in oplossing heeft, wier anionen een andere kleur bezitten dan het ongedissocieerde zuur, dan zal de oplossing een mengkleur vertoonen, samengesteld uit de kleur der anionen en die van het ongesplitste zuur. Naarmate nu de oplossing verdunder is, zal de kleur ervan meer naderen tot die der anionen. Dit verschijnsel is onder anderen zeer duidelijk te zien bij de zuren van de volgende kleurstoffen, die zich zeer goed voor demonstratie van het verschijnsel leenen: *Methyloranje*, *metanielgeel* en *benzopurpurine* 4 *B*.

Dat men inderdaad, de kleursverandering, die deze zuren bij verdunning hunner oplossing vertoonen, op bovengenoemde wijze moet verklaren, bewijst wel het tweede gedeelte dezer verhandeling, waarbij eene toepassing wordt gemaakt van het feit, dat men zulke verdunde kleurstof-oplossingen door toevoeging van verdunde zuren wederom tot de oorspronkelijke kleur terug brengt [3]).

---

1) T. a. p. bldz. 179.

2) T. a. p blzd. 63.

3) Zie ook A. A. Noyes en A. A. Blanchard Journ. Americ. Chem. Soc. 22 pag. 726 en Central Blatt 1901. I. pag. 11 n⁰ 15.

Met deze verklaring vervalt de theorie van KÜSTER [1]), even als die van GLASER [2]), over den indicator methyloranje opgesteld en blijkt het inderdaad dat het methyloranjezuur een, voor een indicator, vrij sterk zuur is.

Ook bij de zouten van kleurstofzuren, dus bij het colorimetreeren van de zoogenaamde zure en direct vervende kleurstoffen der techniek, doet zich dit verschijnsel voor.

Zulk een geval wordt vermeld door C. H. SLUITER [3]), die het ontmoette bij het colorimetreeren van oplossingen van *iso-nitroso-acetophenon-natrium*. Hij vond dat deze oplossingen geler waren, naarmate zij sterker verdund waren, terecht schrijf hij dit toe aan de sterkere electrolytische dissociatie bij grootere verdunning. In dit geval was de ionisatie in $\frac{1}{16}$ normaaloplossingen zóó ver voortgeschreden, dat verdere verdunning geen zichtbare kleursverandering meer gaf. Wenscht men echter oplossingen van *benzorein-blauw*, *benzo-azurine* of verwante kleurstoffen te meten, dan is tusschen oplossingen van 0.1 en 0.05 gram per liter $\left(\pm \frac{1}{3000} \textit{ en } \pm \frac{1}{6000} N\right)$ het verschijnsel, door het groote kleursverschil, nog zóó hinderlijk, dat directe meting onmogelijk is. De dissertatie van SLUITER kwam mij onder 't oog, toen mijn onderzoekingen op dit gebied reeds afgeloopen waren.

In beginsel zijn bij kleurstofbasen en hunne zouten analoge verschijnselen mogelijk. Ik heb die echter nog niet ontmoet en er ook nog niet naar gezocht.

Bij het colorimetreeren van zouten van uiterst zwakke kleurstofzuren treedt de hydrolyse belemmerend op den voorgrond, indien de kleur der anionen en die der kleurstofzuren verschillend zijn. Naarmate de oplossingen verdunder zijn, vertoonen zij kleuren, die de kleur van het kleurstofzuur naderen.

Een sterk sprekend voorbeeld, dat zich goed voor demonstratie leent, is het *carmijnzuurnatrium*. Ook *natriumalizaraat* is hiervoor geschikt, doch de oplossingen worden bij verdunning spoedig troebel, door de geringe oplosbaarheid van het alizarine.

Uit deze voorbeelden volgt, dat de grondstelling, waarop de colorimetrie berust als volgt behoort te luiden:

Kleurstof-oplossingen van dezelfde kleurstof, vertoonen bij colori-

---

[1]) KÜSTER, Zeitschrift für Anorganische Chemie 8 blz. 127.

[2]) GLASER, die Indicatoren.

[3]) C. H. SLUITER. Het mechanisme van eenige organische reacties. Academisch Proefschrift. Scheltema en Holkema. 1905.

metrische beschouwing, in lagen van dezelfde dikte, dezelfde kleurintensiteit, indien zij gelijke concentraties bezitten.

De colorimeter.

Dit toestel moet zoodanig ingericht zijn, dat men daarin de vloeistoffen, van welke men het kleurstof-gehalte wenscht te kennen, steeds op ongeveer dezelfde concentratie kan brengen als de standaard-vloeistof.

Het best voldoet aan dezen eisch het toestel van Salleron[1]), gewijzigd door Koppeschaar[2]). Hierin verdunt men de geconcentreerdste der beide oplossingen met water tot zij dezelfde kleur vertoont, als de meest verdunde. Uit de gebruikte hoeveelheid water berekent men de concentratie, die men kennen wil. Of men hierbij voor de standaard-vloeistof de meest geconcentreerde of als de meest verdunde oplossing gebruikt is onverschillig.

Daar in den colorimeter van Salleron-Koppeschaar het maken van verschillende aflezingen van één hoeveelheid te meten oplossing, niet snel achter elkander mogelijk is, verdient het toestel, dat ik thans gebruik wellicht de voorkeur; de teekening is er een afbeelding van. Het is vervaardigd uit een colorimeter van C. H. Wolff[3]). De buis, die de standaard-vloeistof bevat, de *standbuis S* is door een horizontaal buisje *E* verbonden met den glazen cylinder *A*, waarin een dompelaar *C* is opgehangen. Deze dompelaar kan door een tandrad en heugel langs den standaard *B* op en neder bewogen worden. *Hierdoor kan men dus het niveau der standaard-oplossing doen rijzen en dalen;* door op *B* een verdeeling aan te brengen kan men het zóó inrichten, dat men den stand der vloeistof daarop kan aflezen.

De eigenlijke colorimeter staat in het donkere kastje *D*. Hij bestaat uit de standbuis *S* en de buis, die de te meten vloeistof bevat, de *meetbuis M*.

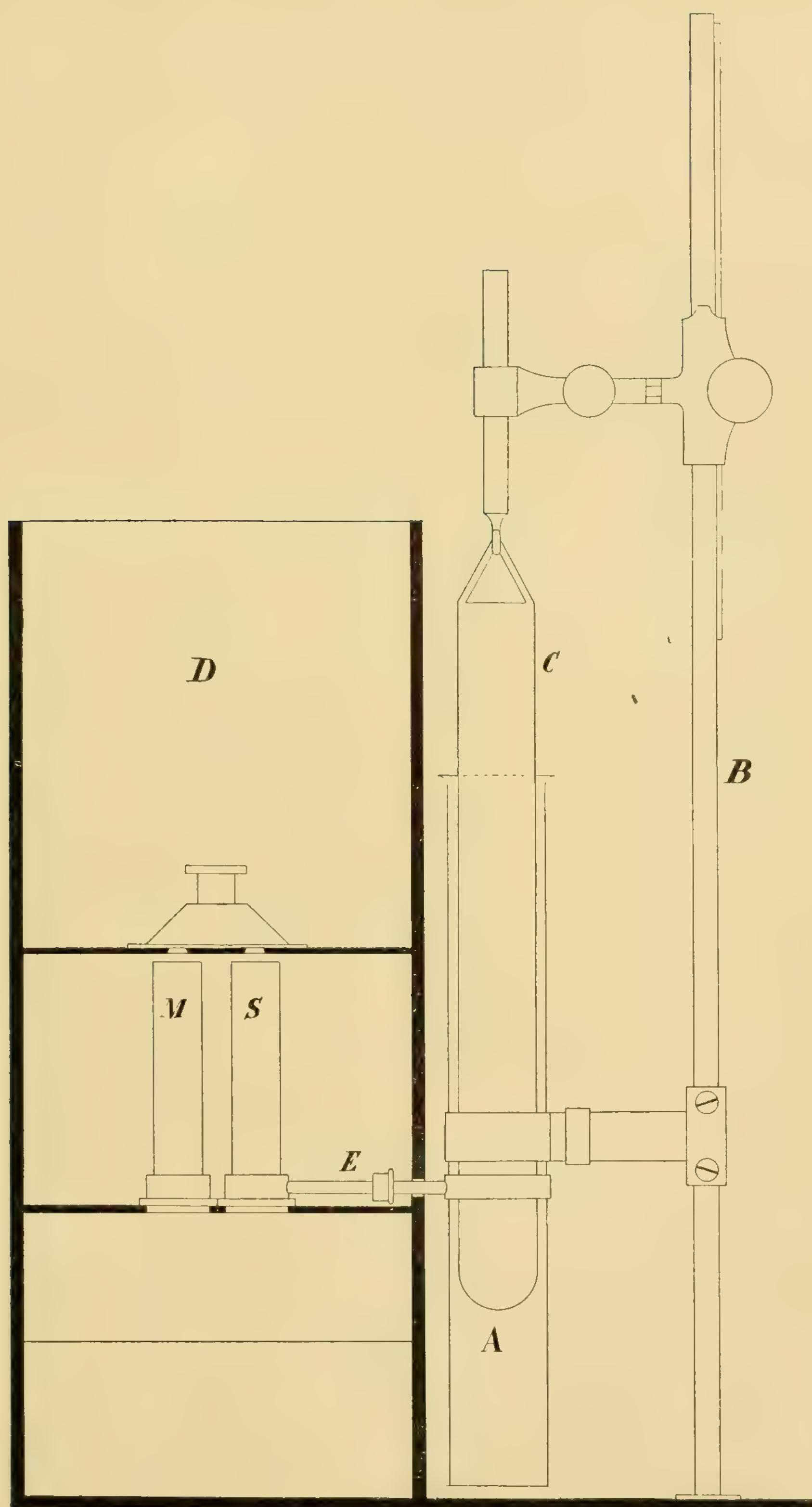
De verlichting van zulk een colorimeter geschiedt gewoonlijk door een spiegel, onder de buizen aangebracht, die het licht van den hemel terug kaatst. Door wolken aan den hemel, kan deze verlichting zeer ongelijkmatig zijn, daarom verdient kunstlicht de voorkeur. Gasgloeilicht voldoet goed. Men kan echter bij kunstlicht geen gebruik maken van een spiegel, daar kleine verplaatsingen van de lichtbron dan grooten invloed hebben op de verlichting der beide colorimeterbuizen. In plaats van een spiegel gebruikt men dan beter een stuk matgeslepen melkglas.

---

1) Zeitschrift für Anal. Chemie 11 bldz. 302.

2) Zeitschrift für Anal. Chemie 38 bldz. 8.

3) Dingl. 236. 71.


D
C
B
M
S
E
A

Boven de buizen is de optische inrichting aangebracht, die dient om een gezichtsveld te doen ontstaan, dat in twee gedeelten is verdeeld en waarvan het eene gedeelte door de lichtstralen verlicht wordt, die de standbuis, het andere gedeelte, door degene, die de meetbuis doorloopen hebben.

In beginsel verdient het de voorkeur, beide helften van het gezichtsveld volkomen gelijk van vorm te maken, daar men dan de beide helften in juist dezelfde omstandigheden waarneemt. Aan deze voorwaarde wordt niet voldaan door het prisma-stelstel van LUMMER en BRODHUN dat door H. KRÜSS op den colorimeter van WOLFF is toegepast [1]. Het gezichtsveld is daarbij een cirkel, omgeven door een ring. Wellicht zijn hieraan de minder gunstige ervaringen van de Photometer-commissie der Nederlandsche Vereeniging van Gasfabrikanten [2] voor een deel toe te schrijven.

Het prismastelsel van FRESNEL dat men gewoonlijk aantreft in colorimeters, heeft het bezwaar, dat het gemakkelijk bij het schoonmaken gescheiden wordt en dan niet weer voldoende stevig tegen elkaar geplakt kan worden. Daardoor ziet men een zware scheidingslijn in het veld, die een juiste waarneming zeer belemmert. Een prisma van melkglas [3], is niet raadzaam, op grond van de doorschijnendheid, waardoor in de nabijheid van de scheidingslijn de beide helften elkander verlichten, zoodat men kleurgelijkheid constateert, vóór deze in waarheid aanwezig is.

Ik gebruik een prisma van gepolijst spiegelmetaal met hoeken van 45° dat verlicht wordt door twee spiegeltjes, eveneens onder hoeken van 45°, boven de buizen aangebracht. De scheidingslijn is daarbij weinig zichtbaar; het prisma is goed bestand tegen de invloeden van een laboratoriums-atmospheer.

Men gebruikt nu het toestel op de volgende wijze: De standbuis en het vat A worden voorzien van standaard-vloeistof en zoodanig ingesteld, dat de hoogten op de staaf B aangegeven, werkelijk overeenstemmen met den stand der vloeistof in S. De standaard-vloeistof moet verdunder zijn, dan de vloeistof, die men meten wil. Vervolgens vult men een bekende hoeveelheid van deze laatste vloeistof in de meetbuis M en leest bij kleurgelijkheid af. In vele gevallen is het niet mogelijk, door het verschil in tint, dat de beide vloeistoffen, vertoonen, een aflezing te maken, doch wel kan men zien bij welke hoogten der standaard-vloeistof, deze beslist donkerder of beslist lichter is dan de meet-vloeistof. Men vult dan de meetbuis

[1] Zeitschrift für Instrumentenkunde 14. 102.
[2] Verslag der genoemde commissie 1893.
[3] Ostwald t. a. p. bldz. 180.

tot het gemiddelde dier hoogten met water aan en maakt nu definitieve bepalingen. Het verschil in concentratie tusschen de beide vloeistoffen is dan zóó gering, dat een tint-verschil niet meer waar te nemen is.

In elk geval is het wenschelijk, ook wanneer men reeds zonder verdunning gemakkelijk bepalingen kan maken, den inhoud der meetbuis tot de gevonden hoogte bij te vullen met water en nogmaals af te lezen.

Bij het colorimetreeren van kleurstofzuren, wat overigens zelden voorkomt, kan men somtijds deze werkwijze niet toepassen, men moet dan zijn toevlucht nemen tot het gradueel verdunnen der meetvloeistof en wel zoo lang tot bij kleurgelijkheid de hoogte der meetvloeistof ongeveer even groot is als die der standaard-vloeistof. Voor *kleine* verschillen in concentratie kan men dan wel aannemen, dat de concentraties omgekeerd evenredig zijn met de hoogten van gelijk gekleurde lagen.

Het groote voordeel van deze werkwijze is daarin gelegen, dat men bij de definitieve bepaling een reeks aflezingen kan maken en wel terwijl men de standaard-vloeistof beurtelings van donkerder op kleurgelijk en van lichter op gelijk kan brengen, evenals men bij het polariseeren doet. Hierdoor verkrijgt men een groote zekerheid voor elke bepaling.

Men kan de aflezingen aanzienlijk verscherpen door op het oculair een gekleurd glaasje te leggen. Hierbij moet men een zoodanige kleur kiezen, dat de lichtstralen, die door de meetvloeistoffen doorgelaten worden, ook door het gekleurde glas worden doorgelaten. Een waarneming met een zakspectroscoop of het opzoeken der kleurstof in Formánek, „*Der spectralanalytische Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe*", maakt de keuze der kleurstof gemakkelijk. Men maakt zulke glaasjes zeer eenvoudig door uitgefixeerde, oude, photographische platen met basische kleurstoffen te verven, wat koud gemakkelijk gaat.

Over een colorimetrische methode om de dissociatieconstante van zuren te bepalen.

Kleurstofzuren, wier anionen een andere kleur bezitten dan het zuur zelf en die in het vervolg *indicatorzuren* genoemd zullen worden, kunnen gebruikt worden om de dissociatie-constanten te bepalen van de indicatorzuren-zelf in de eerste plaats en van alle andere kleurlooze zuren, indien men te beschikken heeft over een kleurloos zuur, waarvan de dissociatie-constante met zekerheid bekend is.

Beginsel der methode.

Verdunt men de waterige oplossing van een indicatorzuur met water dan zal de kleur veranderen in de richting van de kleur der anionen. Gebruikt men voor de verdunning der indicatorzuuroplossing, een isohydrische oplossing van een kleurloos zuur, dan zal de graad van dissociatie hierdoor niet veranderen en dus zal de kleur der oplossing gelijk blijven.

Verdunt men de oplossing van het indicatorzuur met water, dan kan men terugtitreeren met een zuur, waarvan de concentratie der H-ionen grooter is, dan die van de oplossing van het indicatorzuur, tot men de oorspronkelijke kleur terug heeft. Men heeft dan uit het water en de zuuroplossing een mengsel bereid, dat isohydrisch is met de oplossing van het indicatorzuur.

Kent men nu de dissociatie-constante van het kleurlooze zuur, de concentratie der oplossing ervan, waarmede men titreert, vervolgens de hoeveelheid water, de hoeveelheid kleurloos zuur, die men gebruikt heeft en de concentratie van het indicatorzuur, dan kan men de dissociatie-constante van het indicatorzuur berekenen.

Op de zelfde wijze kan men, uitgaande van een zuur met bekende dissociatie-constante, — *standaardzuur* — en een willekeurige oplossing van een indicatorzuur, de dissociatie constante van een tweede kleurloos zuur bepalen, door, zoowel uit het standaardzuur, als uit het onbekende zuur langs den boven aangegeven weg, oplossingen te bereiden, isohydrisch met dezelfde oplossing van het indicatorzuur. De zuuroplossingen zijn dan onderling isohydrisch en de berekening van de dissociatie-constante volgt dan uit de bovengenoemde gegevens.

Uitvoering.

Men gebruikt voor deze methode het gemakkelijkst den hierboven beschreven colorimeter. In de standbuis brengt men de oplossing van het indicatorzuur en evenzeer in de meetbuis. Daarna stelt men op kleurgelijkheid in, wat zeer nauwkeurig moet geschieden. De hoeveelheid indicatorzuur is onverschillig. Vervolgens verdunt men den inhoud van de meetbuis, met een nauwkeurig bekende hoeveelheid water, bijvoorbeeld a cc. Zij nu van een standaardzuur de dissociatie-constante K_A en zij daarvan bereid een oplossing van een verdunning v_A, dan tritreert men met deze oplossing den inhoud van de meetbuis terug, tot men wederom kleurgelijkheid gekregen heeft. Heeft men hiervoor b c c noodig gehad, dan is de verdunning, waarbij de oplossing van het standaardzuur, isohydrisch is met de gegeven oplossing van het indicatorzuur:

$$\frac{a+b}{b} \times v_A = V_A.$$

Is nu de verdunning van het indicatorzuur bekend, of wel heeft men langs denzelfden weg, de verdunning gevonden, waarbij een zuur met onbekende dissociatie-constante een isohydrische oplossing geeft, dan vindt men, beide verdunningen V_B noemende, de onbekende dissociatie-constante K_B door de volgende berekening.

Noemt men in de oplossing van het standaardzuur het gedissocieerde gedeelte a, dan is:

$$\frac{a}{V_A} = C_H.$$

de concentratie der H-ionen, dus:

$$C_H = \frac{K_A}{2}\left[-1 + \sqrt{\left(\frac{4}{K_A V_A} + 1\right)}\right].$$

Voor het zuur met onbekende dissociatie-constante K_B kan men uit:

$$C_H = \frac{K_B}{2}\left[-1 + \sqrt{\left(\frac{4}{K_B V_B} + \right)}\right],$$

daar C_H en V_B bekend zijn, K_B berekenen. Eenvoudiger is het de volgende berekening te volgen.

Uit

$$\frac{a^2}{1-a} = K V \text{ en } \frac{a}{V} = C$$

vindt men:

$$C^2 = \frac{K}{V} - C K.$$

Daar beide zuren bij verdunningen resp. V_A en V_B isohydrisch zijn, is van beiden C_H gelijk, dus

$$\frac{K_A}{V_A} - C_H K_A = \frac{K_B}{V_B} - C_H K_B$$

waaruit

$$K_A = K_B \cdot \frac{V_A}{V_B} \cdot \frac{1 - C_H V_B}{1 - C_H V_A}.$$

Voorbeelden.

Om de juistheid der methode te contrôleeren heb ik drie bepalingen gemaakt. Bij de eerste heb ik de dissociatie-constante van benzoëzuur bepaald, aannemende dat die van salicylzuur bekend was.

Bij de tweede heb ik de dissociatie-constante van anthranielzuur bepaald, die van benzoëzuur als gegeven veronderstellende. In het derde voorbeeld is de dissociatie-constante van propionzuur met behulp van benzoëzuur bepaald.

Bepaling van de dissociatie-constante van benzoëzuur.

Gegeven :

$$K_s = 0.00102 \qquad v_s = 150$$
$$v_b = 100$$

Indicator : metanielgeelzuur. Het kleurverschil van de oplossing van metanielgeelzuur was bij verdunning niet groot genoeg. Daarom werd de oplossing van dit indicatorzuur voor het gebruik voorzien van een paar druppels zoutzuur, waardoor het kleurverschil duidelijker was en de waarneming gemakkelijker. Deze toevoeging kan zonder vrees geschieden, want men gebruikt de kleur als indicator voor de concentratie der waterstof-ionen en eenzelfde concentratie der waterstof-ionen geeft hier steeds dezelfde kleur. Alleen moet men zorg dragen, dat voor de geheele reeks bepalingen nu dezelfde indicatoroplossing gebruikt wordt.

Gevonden :

15 cc indicator met 50 cc water, gaf met 9 cc salicylzuur-oplossing weder kleurgelijkheid, derhalve :

$$\frac{50 + 9}{9} \times 150 = 983.5 = V_s$$

15 cc indicator met 10 cc water, gaf met gemiddeld 22.5 cc benzoëzuur weder kleurgelijkheid, dus :

$$\frac{10 + 22.5}{22.5} \times 100 = 144 = V_b$$

waaruit :

$$C_H = \frac{0.00102}{2}\left[-1 + \sqrt{\left(\frac{4}{0.00102 \times 983.5} + 1\right)}\right] = 0.0006294$$

en :

$$K_b = 0.00102 \ . \ \frac{144}{983.5} \ . \ \frac{1 - 0.0006294 \times 983.5}{1 - 0006294 \times 144} = \mathbf{0.000063.}$$

Langs electrolytischen weg gevonden $K_b =$ **0.00006.** [1])

Bepaling der dissociatie-constante van anthranielzuur.

Gegeven : $K_b = 0.00006 \quad v_b = 200$

$$v_a = 100$$

Indicator : methyloranjezuur.

Gevonden :

15 cc indicator in beide gevallen verdund met 50 cc water, werd teruggetitreerd tot de oorspronkelijke kleur.

Hiervoor was noodig van :

Benzoëzuur : 0.87 cc

Anthranielzuur : 1.56 ,,

---

[1]) Nernst. Theoretische Chemie, pag. 404.

Waaruit:

$$V_b = \frac{50 + 0.87}{0.87} \times 200 = 11690$$

$$V_d = \frac{50 + 1.56}{1.56} \times 100 = 3306$$

$$C_H = \frac{0.00006}{2}\left[-1 + \sqrt{\left(\frac{4}{0.00006 \times 11690} + 1\right)}\right] = 0.00004749$$

en

$$K_a = 0.00006 \cdot \frac{3306}{11690} \cdot \frac{1 - 11690 \times 0.00004749}{1 - 3306 \times 0.00004749} = \mathbf{0.0000089.}$$

Langs electrolytischen weg gevonden: **0.0000096.** [1])

Bepaling van de dissociatie-constante van propionzuur.
Gegeven: $K_b = 0.00006 \quad v_b = 442.5$
$v_p = 1020$
Indicator: methyloranjezuur.
Gevonden:

15 cc indicator verdund met 25 cc water, gaf met 1.5 cc benzoezuur-oplossing weder kleurgelijkheid:

$$V_b = \frac{25 + 1.5}{1.5} \times 442.5 = 7816$$

15 cc indicator verdund met 10 cc water, gaf met 6 cc propionzuur-oplossing weder kleurgelijkheid:

$$V_p = \frac{10 + 6}{6} \times 1020 = 2720$$

$$C_H = \frac{0.00006}{2}\left[-1 + \sqrt{\left(\frac{4}{0.00006 \times 7816} + 1\right)}\right] = 0.00006261$$

en

$$K_p = 0.00006 \times \frac{2720}{7816} \times \frac{1 - 7816 \times 0\ 00006261}{1 - 2720 \times 0\ 00006261} = \mathbf{0.0000128}\ ^{2)}.$$

Langs electrolytischen weg gevonden: **0.0000134.**

Deze methode kan wellicht haar nut hebben in gevallen, waarin de electrolytische methode bezwaren ondervindt, zooals bij de bepaling van zeer geringe concentraties van waterstof-ionen, of bij de bepaling van de concentratie van waterstof-ionen naast andere kationen. Het ligt in mijn bedoeling haar in die richting verder uit te werken.

Laboratorium der Nederlandsche School voor Handel en Nijverheid.

Enschede, 15 Mei 1905.

[1]) Ostwald. Zeitschr. für Physik. Chemie 1889, bl. 261
[2]) Ostwald. Zeitschr. für Physik. Chemie 1889.

Scheikunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„De moleculaire verhooging der laagste kritische temperatuur van een binair mengsel van normale componenten.”*

(Mede aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM).

1. In het Chemisch Weekblad van 8 April 1905 (II, N°. 14) leidde ik een uitdrukking af voor de z.g. moleculaire verhooging van de laagste kritische temperatuur, luidende:

$$\frac{1}{T_1}\left(\frac{dT_x}{dx}\right)_0 = 2\sqrt{\theta\psi} - (1+\psi),$$

waarin θ de verhouding der beide kritische temperaturen $\frac{T_2}{T_1}$, en ψ de verhouding $\frac{b_2}{b_1}$ voorstelt.

Ik ging hierbij uit van de benaderde onderstelling, dat de kritische temperatuur van een binair mengsel kan worden voorgesteld door de eenvoudige uitdrukking

$$f\,R\,T_x = \frac{a_x}{b_x}.$$

De gevondene formule is in elk geval juister dan die van VAN 'T HOFF, waarbij de moleculaire verhooging *constant* zou zijn (Chem. Weekbl. van 21 Nov. 1903 (I, N°. 8), en ik liet aan een paar voorbeelden zien, dat de door mij gevonden uitdrukking de experimenteele resultaten van CENTNERSZWER[1]) zeer nauwkeurig weergeeft — mits men het moleculairgewicht van het „oplosmiddel” SO_2 *verdubbelt.*

Tot een vrijwel gelijk resultaat kwam ook BÜCHNER in zijn dissertatie[2]) ten opzichte van CO_2 als oplosmiddel. Ook hij moest het moleculairgewicht van CO_2 verdubbelen, teneinde bij de door hem onderzochte stoffen voldoende aansluiting (behalve bij naphtaline en chloornitrobenzol) aan mijne formule te verkrijgen.

Nu acht BÜCHNER de onderstelling van een bij de kritische temperatuur bimoleculair $(CO_2)_2$ zeer betwijfelbaar, en ook KUENEN maakte er mij dezer dagen opmerkzaam op, dat volgens *zijne* metingen[3]) van de dampdrukken van vloeibaar CO_2 bij verschillende temperaturen de dampdrukfactor f een *geheel normaal* verloop aanwijst, in tegenstelling met wat de metingen van REGNAULT bij 0° en

1) Z. f. Ph. Ch. **46**, 427—501 (1903).
2) Juni 1905, p. 125—130.
3) Phil. Mag. **61**, Vol. 2.

10° C., en die van CAILLETET bij —50° tot —80° daarvoor geven [1]).
Ook de onderstelling van een bimoleculair $(SO_2)_2$ berust eigenlijk op geen enkelen grond.

Ondertusschen is door mij zeer onlangs [2]) het nauwkeurige beloop der plooipuntslijnen voor binaire mengsels van normale stoffen nagegaan, zoodat het thans mogelijk is een nauwkeuriger uitdrukking af te leiden dan de bovenstaande, waarbij de kritische (plooipunts) temperaturen van het mengsel bij benadering met de temperaturen van het samenvallen der inflexiepunten van de achtereenvolgende ψ-curven werden vereenzelvigd. Dat dit laatste natuurlijk niet waar is, was genoegzaam bekend, en dat het verschil aanmerkelijk kan zijn, heeft VAN DER WAALS meer dan eens uitdrukkelijk betoogd. Men heeft slechts een enkelen blik te werpen op de bij mijne genoemde Verhandeling gevoegde plaat, om terstond te zien hoe geheel verschillend het verloop der plooipuntslijn — ook in den aanvang, bij T_1 — kan wezen.

Uit de volgende afleiding zal blijken, dat de uit de bovenstaande benaderde formule gevonden waarden in vele gevallen *meer dan verdubbeld* behooren te worden.

Reeds KEESOM heeft een algemeene uitdrukking afgeleid [3]) voor de moleculaire verhooging $\frac{1}{T_1}\left(\frac{dT_x}{dx}\right)_0$, maar daar hij gebruik maakte van de wet van de overeenstemmende toestanden, en er ten slotte in zijne uitdrukking, nl.

$$\frac{1}{T_1}\left(\frac{dT_x}{dx}\right)_0 = a - \frac{\left\{\beta - a\left(\frac{\partial\pi}{\partial\tau}\right)\right\}^2}{C_4\,\frac{\partial^2\pi}{\partial\omega\partial\tau}},$$

allerlei grootheden voorkomen, die òf experimenteel bepaald moeten worden, of uit een toestandsvergelijking moeten worden berekend, zoo gaf ik er de voorkeur aan de gevraagde uitdrukking onmiddellijk af te leiden uit de door mij gevonden betrekking voor het verloop der plooipuntslijn bij mengsels van *normale* stoffen.

2. Deze betrekking was de volgende: [4])

---

[1]) Zie mijne Verhandeling in de Arch. Teyler (2) **9**, 3e Partie, p. 54.

[2]) Deze Verslagen van 7 Juni 1905, p. 14—29.

[3]) Deze Verslagen van Dec. 1901; Comm. Leiden N°. 75, p. 6.

[4]) l. c. p. 14, formule (2). Zie ook voor de afleiding: Deze Verslagen van 5 April 1905, p. 693—695.

$$\frac{x(1-x)\theta^3\Big[(1-2x)v-3x(1-x)\beta\Big]+\sqrt{a}(v-b)^2\Big[3x(1-x)\theta(\theta-\beta\sqrt{a})+}{+\,a(v-b)(v-3b)\Big]}=0\,.\quad\ldots\ldots\ldots\quad(1)$$

Hierin is $\theta = \alpha v - \beta\sqrt{a} = (b_1\sqrt{a_2} - b_2\sqrt{a_1}) + \alpha(v-b)$; $\alpha = \sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}$ en $\beta = b_2 - b_1$.

Bij de afleiding werd alleen ondersteld, dat $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ mocht worden gesteld, zoodat de grootheid a door $\left\{(1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2}\right\}^2$ kan worden voorgesteld. Dit was dan ook de *eenige* vereenvoudigende aanname.

Wij gaan er thans toe over op de wijze van p. 16 e. v. mijner laatste Verhandeling (deze Verslagen van 7 Juni 1905) de boven neergeschreven uitdrukking homogeen te maken. In het genoemde stuk werd deze uitdrukking aanmerkelijk vereenvoudigd, doordat wij alleen het geval $b_1 = b_2$ nader beschouwden (hetgeen voor ons doel voldoende was), maar thans zullen wij de grootheid β niet $=0$ stellen, zoodat nog een nieuwe veranderlijke moet worden ingevoerd.

Stellen wij als vroeger:

$$\frac{\sqrt{a_1}}{\alpha} = \varphi \quad ; \quad \frac{b_1}{v} = \omega\,.$$

Maar thans bovendien:

$$\frac{b_2 - b_1}{v} = \frac{\beta}{v} = n\omega\,,$$

dan wordt

$$\frac{\sqrt{a}}{\alpha} = \varphi + x \quad ; \quad \frac{b}{v} = \omega(1+nx)\,,$$

en derhalve gaat (1), na deeling door $x(1-x)\alpha^3 v^4$, achtereenvolgens over in

$$\left(1-\frac{\beta}{v}\frac{\sqrt{a}}{\alpha}\right)^3\left[(1-2x)-3x(1-x)\frac{\beta}{v}\right]+$$

$$+\frac{\sqrt{a}}{\alpha}\left(1-\frac{b}{v}\right)^2\left[3\left(1-\frac{\beta}{v}\frac{\sqrt{a}}{\alpha}\right)\left(1-2\frac{\beta}{v}\frac{\sqrt{a}}{\alpha}\right)+\frac{\frac{a}{\alpha^2}\left(1-\frac{b}{v}\right)\left(1-3\frac{b}{v}\right)}{x(1-x)}\right]=0,$$

en

$$\Big(1-n\omega(\varphi+x)\Big)^3\Big[(1-2x)-3x(1-x)n\omega\Big]+$$

$$+(\varphi+x)\Big(1-\omega(1+nx)\Big)^2\Big[3\Big(1-n\omega(\varphi+x)\Big)\Big(1-2n\omega(\varphi+x)\Big)+$$

$$+\frac{(\varphi+x)^2\Big(1-\omega(1+nx)\Big)\Big(1-3\omega(1+nx)\Big)}{x(1-x)}\Big]=0\,.$$

Dit gaat voor kleine waarden van x over in

$$(1-n\omega\varphi)^3+\varphi(1-\omega)^2\left[3(1-n\omega\varphi)(1-2n\omega\varphi)+\frac{\varphi^2(1-\omega)\Big(1-3\omega(1+nx)\Big)}{x}\right]=0.$$

Daar nl. ω alsdan tot $^1/_3$ nadert, zoo is $1-\omega(1+nx)$ vervangen door $1-\omega$, maar is $1-3\omega(1+nx)$ blijven staan. Verdere invoering van $\omega={}^1/_3$ geeft nu:

$$(1-{}^1/_3 n\varphi)^3+{}^4/_9\varphi\left[3(1-{}^1/_3 n\varphi)(1-{}^2/_3 n\varphi)+\frac{{}^2/_3\varphi^2\Big(1-3\omega(1+nx)\Big)}{x}\right]=0,$$

waaruit volgt:

$$\frac{{}^2/_3\varphi^2\Big(1-3\omega(1+nx)\Big)}{x}=-\frac{(1-{}^1/_3 n\varphi)^3}{{}^4/_9\varphi}-3(1-{}^1/_3 n\varphi)(1-{}^2/_3 n\varphi),$$

of ook, na deeling door $-{}^2/_3\varphi^2$:

$$\frac{3\omega-1}{x}+3\omega n=\frac{(1-{}^1/_3 n\varphi)^3}{{}^8/_{27}\varphi^3}+\frac{3}{{}^2/_3\varphi^2}(1-{}^1/_3 n\varphi)(1-{}^2/_3 n\varphi).$$

Stelt men nu $\omega={}^1/_3(1+\sigma)$, dan wordt:

$$\frac{\sigma}{x}=\frac{(1-{}^1/_3 n\varphi)^3}{{}^8/_{27}\varphi^3}+\frac{9}{2\varphi^2}(1-{}^1/_3 n\varphi)(1-{}^2/_3 n\varphi)-n, \quad . \quad (1a)$$

daar $3\omega n=n$ kan gesteld worden. Zoodoende hebben wij in het eerste lid den eenigen term afgezonderd, waarin teller en noemer tot 0 naderen, terwijl in het tweede lid alle oneindig kleine termen tegen die van eindige waarde zijn verwaarloosd.

De formule ($1a$) geeft aan op welke wijze in de nabijheid van $x=0$ het volume v met de waarde van x samenhangt, wanneer men nl. de temperatuur zoo verandert, dat men in een plooipunt blijft.

3. Voeren wij thans de temperatuur in.

Daarvoor geldt de betrekking [1])

$$RT=\frac{2}{v^3}\left[x(1-x)\theta^2+a(v-b)^2\right]. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Hierin is θ wederom $=av-\beta\sqrt{a}$. Herleiding geeft achtereenvolgens:

$$RT=\frac{2a^2}{v}\left[x(1-x)\left(1-\frac{\beta}{v}\frac{\sqrt{a}}{a}\right)^2+\frac{a}{a^2}\left(1-\frac{b}{v}\right)^2\right],$$

en

$$RT=\frac{2a^2}{b_1}\omega\left[x(1-x)\Big(1-n\omega(\varphi+x)\Big)^2+(\varphi+x)^2\Big(1-\omega(1+nx)\Big)^2\right],$$

[1]) l. c. p. 14.

daar $\frac{1}{v} = \frac{\omega}{b_1}$ is, terwijl $\frac{\beta}{v}$ en $\frac{\sqrt{a}}{\alpha}$ door hunne waarden (zie § 2) zijn vervangen.

Nu is

$$RT_1 = \frac{8}{27}\frac{a_1}{b_1} = \frac{8}{27}\frac{\alpha^2\varphi^2}{b_1},$$

derhalve wordt

$$T = {}^{27}/_4\, T_1 \frac{\omega}{\varphi^2}\left[x(1-x)\Big(1 - n\omega(\varphi + x)\Big)^2 + (\varphi + x)^2\Big(1 - \omega(1 + nx)\Big)^2\right].$$

Stel nu $T = T_1(1 + \tau)$, $\omega = {}^1/_3(1 + \delta)$, dan gaat dit voor kleine waarden van x over in

$$1 + \tau = {}^9/_4 \frac{1+\delta}{\varphi^2}\left[x(1 - {}^1/_3 n\varphi)^2 + \varphi^2\left(1 + 2\frac{x}{\varphi}\right)(1-\omega)^2\left(1 - 2\frac{\omega n x}{1-\omega}\right)\right],$$

waarbij in het tweede lid alleen termen van eindige waarde, en die van de orde x zijn blijven staan. Wij herinneren er aan, dat volgens (1a) δ van de orde x is. Verdere invoering van $\omega = {}^1/_3(1+\delta)$ geeft:

$$1 + \tau = {}^9/_4 \frac{1+\delta}{\varphi^2}\left[x(1 - {}^1/_3 n\varphi)^2 + {}^4/_9\, \varphi^2\left(1 + 2\frac{x}{\varphi}\right)(1 - \delta)(1 - nx)\right],$$

daar $1 - \omega = {}^2/_3 - {}^1/_3\delta = {}^2/_3(1 - {}^1/_2\delta)$, derhalve $(1-\omega)^2 = {}^4/_9(1-\delta)$ is.

De laatste uitdrukking wordt nu:

$$1 + \tau = (1 + \delta)\left[x\frac{(1 - {}^1/_3 n\varphi)^2}{{}^4/_9\varphi^2} + \left(1 + 2\frac{x}{\varphi} - \delta - nx\right)\right],$$

of met verwaarloozing van termen van hoogere orde dan de eerste:

$$1 + \tau = \left(x\frac{(1 - {}^1/_3 n\varphi)^2}{{}^4/_9\varphi^2} + 1 + 2\frac{x}{\varphi} - \delta = nx\right) + \delta.$$

En nu blijkt, dat de termen met δ *wegvallen*, zoodat wij ter berekening van de grenswaarde van de verhouding $\frac{\tau}{x}$ de waarde van $\frac{\delta}{x}$ uit (1a) *niet noodig* hebben [1]). Ter wille der volledigheid hebben wij evenwel die waarde toch berekend, daar het voor sommige vraagstukken van belang kan zijn te weten op welke wijze in de nabijheid van de laagste kritische temperatuur v met x verandert (blijvende op de plooipuntslijn).

---

[1]) Dit staat natuurlijk hiermede in verband, dat bij de kritische temperatuur van den eersten component de spinodale lijn *raakt* aan de lijn $x = 0$, en derhalve zal — aangezien de spinodale lijn dus daar ter plaatse bij zeer kleine waarden van x *vertikaal* loopt (d.w.z. // aan de v-as) — een verandering van v slechts een verandering der temperatuur (en dus ook van de plooipuntstemperatuur) teweegbrengen die oneindig veel kleiner is dan de temperatuursverandering, door een verandering van x teweeggebracht.

Wij vinden dus ten slotte:

$$\frac{\tau}{x}=\frac{(1-{}^1/_3 n\varphi)^2}{{}^4/_9\varphi^2}+\frac{2}{\varphi}-n\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (2a)$$

hetwelk de gevraagde uitdrukking is, waardoor voor elke gegeven waarde van φ en n de limietwaarde van $\frac{\tau}{x}$ bij $x=0$ kan worden berekend.

4. Wij hebben nu nog slechts de gevonden betrekking in de gewone veranderlijken om te zetten.

Deze zijn nl. (zie § 1):

$$\frac{T_2}{T_1}=\theta\,; \qquad \frac{b_2}{b_1}=\psi.$$

Nu is de door ons in § 2 en 3 ingevoerde grootheid φ gegeven door

$$\varphi=\frac{\sqrt{a_1}}{\alpha}=\frac{\sqrt{a_1}}{\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1}}=\frac{\sqrt{b_1T_1}}{\sqrt{b_2T_2}-\sqrt{b_1T_1}}=\frac{1}{\sqrt{\theta\psi}-1},$$

terwijl n gegeven is door

$$n=\frac{\beta}{v}:\omega=\frac{\beta}{b_1}=\frac{b_2-b_1}{b_1}=\psi-1.$$

De formule (2a) gaat dus over in

$$\frac{\tau}{x}=\frac{\left(1-{}^1/_3\,\dfrac{\psi-1}{\sqrt{\theta\psi}-1}\right)^2}{{}^4/_9(\sqrt{\theta\psi}-1)^{-2}}+2(\sqrt{\theta\psi}-1)-(\psi-1),$$

of

$$\frac{\tau}{x}={}^9/_4\left[(\sqrt{\theta\psi}-1)-{}^1/_3(\psi-1)\right]^2+2\sqrt{\theta\psi}-(1+\psi),$$

of eindelijk, daar $\tau=\frac{T-T_1}{T_1}$ is:

$$\frac{T-T_1}{T_1x}=\frac{1}{T_1}\left(\frac{dT_x}{dx}\right)_0=2\sqrt{\theta\psi}-(1+\psi)+{}^9/_4\left\{(\sqrt{\theta\psi}-1)-{}^1/_3(\psi-1)\right\}^2. \quad (3)$$

De oorspronkelijke uitdrukking, afgeleid in de onderstelling, dat fRT_x door $\frac{a_x}{b_x}$ benaderd kan worden voorgesteld, moet dus (zie § 1) worden *aangevuld* met een term

$${}^9/_4\left\{(\sqrt{\theta\psi}-1)-{}^1/_3(\psi-1)\right\}^2.$$

Dit is de aan te brengen correctie, en men ziet gemakkelijk in, dat deze de oorspronkelijke benaderde uitdrukking *belangrijk* kan wijzigen.

Voeren wij thans de verhouding der *kritische drukken* der beide componenten in, nl.

$$\frac{p_2}{p_1} = \pi.$$

Klaarblijkelijk bestaat de betrekking $\psi = \frac{\theta}{\pi}$, waardoor (3) overgaat in

$$\frac{1}{T_1}\left(\frac{dT_x}{dx}\right)_0 = 2\theta\sqrt{\frac{1}{\pi}} - \left(1+\frac{\theta}{\pi}\right) + {}^9/_4 \left\{\left(\theta\sqrt{\frac{1}{\pi}} - 1\right) - {}^1/_3\left(\frac{\theta}{\pi} - 1\right)\right\}^2$$

$$= 2\theta\sqrt{\frac{1}{\pi}} - \left(1+\frac{\theta}{\pi}\right) + \left\{{}^3/_2\,\theta\sqrt{\frac{1}{\pi}}\left(1 - {}^1/_3\sqrt{\frac{1}{\pi}}\right) - 1\right\}^2$$

$$= 2\theta\sqrt{\frac{1}{\pi}} - \frac{\theta}{\pi} + \frac{\theta^2}{\pi}\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{\pi}}\right)^2 - 2\theta\sqrt{\frac{1}{\pi}}\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{\pi}}\right)$$

$$= -\theta\sqrt{\frac{1}{\pi}} + \frac{\theta^2}{\pi}\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{\pi}}\right),$$

of

$$\frac{1}{T_1}\left(\frac{dT_x}{dx}\right)_0 = \Delta = \theta\sqrt{\frac{1}{\pi}}\left\{\theta\sqrt{\frac{1}{\pi}}\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{\pi}}\right)^2 - 1\right\}, \quad . \quad . \quad (3a)$$

zijnde de definitieve uitdrukking voor de moleculaire verhooging der kritische temperatuur aan de zijde der laagste kritische temperatuur.

Nu is een veelvoudig voorkomend geval, dat de *kritische drukken* der beide componenten *weinig verschillen.* Zijn deze drukken gelijk, dan is $\pi = 1$, en gaat $(3a)$ over in

$$\Delta = \theta\,(\theta - 1), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3b)$$

terwijl de vroegere benaderde uitdrukking (zie § 1) voor dat geval zou geven (ψ is dan $= \theta$) $\Delta = \theta - 1 = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$.

De vroegere uitdrukking moet dus voor het geval $\pi = 1$ *met* $\theta = \frac{T_2}{T_1}$ *worden vermenigvuldigd, om de juiste uitdrukking te vinden.*

Dat het thans *niet meer noodig* zal blijken te zijn de moleculairformule van het oplosmiddel te *verdubbelen,* zullen wij aan een paar voorbeelden laten zien.

Daar π in de meeste gevallen dicht bij 1 is, en de formule $(3b)$ niet zeer gevoelig is voor veranderingen in de waarde van π, zoo zullen wij gemakshalve de formule $\Delta = \theta\,(\theta - 1)$ gebruiken, te meer daar de waarden van T_2 (de kritische temperatuur der toegevoegde stof) alle onbekend zijn, en slechts bij benadering kunnen worden opgegeven.

Nemen wij eerst de vier stoffen, welke ik ook in het Chemisch Weekbl. (l. c. p. 227—228) naar aanleiding der proeven van

Centnerszwer berekende. Wij zullen thans uit de proefondervindelijk gevonden waarden van Δ de waarden van T_2 berekenen, en zien of de zoo gevonden waarden ongeveer het dubbele zijn van de (absolute) smelttemperaturen [1]).

	Δ gevond n	θ berekend	T_2 berekend	Smeltpunt	Quotient
Anthrachinon	3,58	2,46	1060°	560°	1,9
Resorcine	2,36	2,12	910°	480°	1.9
Campher	1,53	1,83	790°	450°	1,8
Naphtaline	1,45	1,80	770°	350°	2,2
					1,95 gem.

De waarden van T_2 zijn berekend uit $T_2 = \theta \times T_1$, waarin $T_1 = 430°$, zijnde de kritische temperatuur van het oplosmiddel SO_2. Inderdaad vinden wij dus voor de verhouding tusschen kritische temperatuur en smeltpunt eene waarde in de nabijheid van 2. Wij herinneren er aan, dat voor deze verhouding bij twee- en drie-atomige stoffen gevonden wordt 2,0 als middelwaarde; bij meer-atomige stoffen stijgt deze middelwaarde tot 2,3. Er zijn echter stoffen, waar de genoemde verhouding tot 1,4 daalt, of tot 3,5 stijgt. De door middel van de formule $\Delta = \theta\,(\theta - 1)$ berekende waarden daarvan zijn dus in elk geval niet met de ervaring in strijd.

In de tweede plaats zullen wij op dezelfde wijze een vijftal stoffen beschouwen, welke zeer onlangs door Büchner zijn onderzocht. (Zie Akademisch Proefschrift, p. 128—129). Het oplosmiddel was CO_2, waarvan $T_1 = 304°$.

	Δ gevonden	θ berekend	T_2 berekend	Smeltpunt	Quotient
Naphtaline	2,39	2,13	650°	350°	1,9 (zooeven 2,2)
$C_6H_4Cl_2$	2,65	2,20	670°	325°	2,1
$C_6H_4Br_2$	2,87	2,27	690°	360°	1,9
$CHBr_3$	2,32	2,10	640°	280°	2,3
o-$C_6H_5ClNO_2$	3,87	2,53	770°	305°	2,5
					2,14 gem.

[1]) Zie mijne Verhandeling in den Boltzmann-bundel (1904) p. 322—324.

Ook hier vinden wij dus voor de bewuste verhouding waarden, welke niet met de empirische waarde daarvan in strijd zijn.

Verdubbeling der moleculairformule van het oplosmiddel is derhalve niet meer noodig, en wij kunnen dus zeggen, dat de door ons gevonden formule (3*a*), of benaderd (3*b*), de moleculaire verhooging der laagste kritische temperatuur zeer voldoende weergeeft.

Ten slotte maak ik er nog opmerkzaam op, dat de proeven — zoowel van CENTNERSZWER als van BÜCHNER — niet zóó nauwkeurig zijn dat het verschil bij Naphtaline tusschen 1,9 en 2,2 veel te beteekenen heeft.

Het is trouwens uiterst moeilijk juist de kritische *plooipunts*temperatuur nauwkeurig waar te nemen. Want daartoe is vereischt, dat men het daarmede overeenstemmende *volume* van te voren nauwkeurig kent, en het volume der gebruikte buizen daarnaar inricht. Anders vindt men natuurlijk niet de gezochte plooipuntstemperatuur maar een andere temperatuur, meer of minder in de nabijheid daarvan gelegen. En dit kan mede een bron van onnauwkeurigheden zijn [1]).

Uit al het bovenstaande is nu wel voldoende gebleken, dat de bewering van VAN 'T HOFF, als zoude de waarde van Δ constant zijn, en wel ongeveer 3, ten eenenmale onjuist is. Immers de waarde van Δ wordt geheel beheerscht door de verhouding θ der kritische temperaturen.

Is toevallig θ in de nabijheid van 2,3, dan zal $\Delta = \theta(\theta - 1)$ in de nabijheid van $2,3 \times 1,3 = 3$ liggen. En nu heeft men zich er door laten misleiden, dat werkelijk bij de onderzochte stoffen de waarden van θ bijna alle dicht bij 2,3 liggen. (Bij de door BÜCHNER onderzochte genoemde vijf stoffen in θ gemiddeld 2,25; bij de door CENTNERSZWER onderzochte stoffen is dit eveneens het geval). Ware $\theta = 3$, dan zou men voor Δ ongeveer 6 vinden, dat is dus tweemaal zooveel! Van standvastigheid is derhalve geen sprake.

---

1) Ook CENTNERSZWER vestigt in zijn stuk (Z. f. Ph. Ch. **46**, p. 427—501 (1903) hierop de aandacht. Zie speciaal bl. 446, 459, 464—466, 469—470, 489—492 en 497—499. Uit deze plaatsen blijkt, hoezeer hij er zich moeite voor heeft gegeven den juisten „Füllungsgrad" te bepalen, en hiermede de kritische plooipuntstemperatuur zoo nabij mogelijk te komen. Daar de bepaling van de verhooging der kritische temperatuur voor BÜCHNER slechts bijzaak was, kunnen de door hem medegedeelde cijfers — zooals hij zelf mededeelt — niet op de door CENTNERSZWER bereikte nauwkeurigheid aanspraak maken.

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH biedt eene bijdrage aan: *„Over de inwerking van ammoniak en aminen op allylformiaat"*. I.

De groote gemakkelijkheid waarmede allylformiaat door alkaliën verzeept wordt, gaf mij aanleiding om te onderzoeken of ammoniak, dat zooals bekend is op esters van vetzuren slechts langzaam bij gewone temperatuur inwerkt, op dezen ester ook niet gemakkelijk zou reageeren. De uitkomst overtrof mijne verwachting.

Leidt men in allylformiaat, dat nog een weinig allylalkohol bevat, een stroom ammoniakgas dan wordt dit opgenomen, terwijl de vloeistof zich langzamerhand zoo sterk verwarmt, dat het noodig is af te koelen dan wel de kolf met een terugvloeikoeler te verbinden om verlies van ester tegen te gaan. Verhit men den inhoud van de kolf, nadat de gewichtstoeneming iets meer bedraagt dan één mol. ammoniak op één mol. ester, tot 120° dan gaat met de overmaat van ammoniak allylalkohol over en distilleert men daarop het residu in vacuo dan verkrijgt men, met uitstekende opbrengst, formamide (kpt_{10} 113°), dat na eenmaal uitvriezen bij 2°.4 smelt [1]).

Leidt men echter droog ammoniak in *zuiver* allylformiaat dan merkt men in het eerste uur ternauwernood eenige inwerking, — het ammoniak lost er slechts zeer weinig in op, zoodat de concentratie uiterst gering is — maar langzamerhand, met het voortschrijden der reactie, wordt het gas gretiger opgenomen en stijgt de temperatuur steeds sneller.

Het verdient dus aanbeveling, wil men zich in korten tijd volgens deze methode grootere hoeveelheden formamide verschaffen, om bij het allylformiaat eenige percenten allylalkohol te voegen, zij het dan ook dat daardoor, evenals bij de vorming van amiden uit esters in 't algemeen [2]), de grenswaarde iets kleiner wordt.

De bereiding van allylformiaat gaat, zooals ik vele jaren geleden aantoonde, uitermate gemakkelijk door verhitting van het diformine [3])

---

[1]) Door FRANCHIMONT (Rec. XVI, 137) werd het smeltpunt 3° gevonden, terwijl het door andere onderzoekers lager opgegeven wordt.

Zuiver formamide laat zich bij snelle verhitting zonder noemenswaardige ontleding distilleeren (kpt. 219° th. i. d.), althans met een zoodanig praeparaat gelukte niet, als collegeproef, de — met een onzuiver product gemakkelijk te verkrijgen — vorming van ammoniak en kooloxyde aan te toonen.

[2]) BONZ, Zeitschr. phys. Chem. II, 865.

[3]) Het schijnt mij niet overbodig er hier op te wijzen, dat de onlangs door NEF (Ann. 335, 230) verdedigde opvatting, als zou de vorming van allylalkohol uit glycerine en oxaalzuur verklaard moeten worden door eene dissociatie van diformine in mierenzuur en propargylalkohol, op eene dwaling berust. Diformine geeft bij verhitting als hoofdproduct allylformiaat.

van glycerine, verkregen uit glycerine met oxaalzuur. Nu mierenzuur van groote concentratie (99—100 $^0/_0$) tegen uiterst lagen prijs in den handel verkrijgbaar is, kan men, om allylformiaat snel in groote hoeveelheden te bereiden, een nog eenvoudiger weg inslaan en wel door gelijke gewichtsdeelen glycerine en mierenzuur te verhitten. De temperatuur van de vloeistof blijft eenigen tijd op 125°, terwijl er verdund mierenzuur overdistilleert. Langzamerhand laat men ze stijgen tot 240° en onder rustige ontwikkeling van CO_2, waarbij eenig CO is gemengd, gaat er een mengsel over van allylformiaat, allylalkohol en zeer weinig mierenzuur, dat men nog eenmaal distilleert, opvangende hetgeen tot 100° overkomt. Na behandeling met droog kaliumcarbonaat distilleert men op nieuw en vangt het beneden 85° kokende, dat grootendeels uit allylformiaat bestaat, afzonderlijk op.

Zeer snel kan men zich dezen ester ook verschaffen door allylalkohol met het dubbele gewicht aan mierenzuur te distilleeren, het beneden 85° overkomende op te vangen en na behandeling met kaliumcarbonaat nog eenmaal te rectificeeren.

Nadat nu vastgesteld was, dat ammoniak zoo uiterst gemakkelijk op allylformiaat reageert, lag het voor de hand ook de inwerking van aminen er op te beproeven. Het onderzoek leerde, dat vele aminen der vetreeks, zoowel primaire als secundaire, gemakkelijk er op reageeren. Ook benzylamine en methylbenzylamine, phenylhydrazine en piperidine bleken er op in te werken, daarentegen kon met aniline geen reactie worden waargenomen.

Bij het mengen van de meesten dezer aminen met allylformiaat treedt niet altijd onmiddellijk eene temperatuursverhooging op. Deze is in de verschillende gevallen nogal verschillend, terwijl het maximum der stijging soms vrij snel, soms daarentegen eerst na een tijdsverloop van ± 20 minuten bereikt wordt.

De reactie schijnt van dien aard, dat men, bij constante temperatuur werkende, het verloop ervan, door quantitatieve bepaling van het verbruikte amine, zal kunnen nagaan.

Ik stel mij voor dat onderzoek met verschillende aminen te verrichten. Hier moge nu nog in 't kort de beschrijving van eenige qualitatieve proeven volgen.

Leidt men methyl- of aethylamine in allylformiaat, dan worden deze stoffen onder sterke warmteontwikkeling opgenomen en men houdt, na afdistilleeren van den allylalkohol, de gevormde amiden over.

Bij het vermengen van 5 gr. propylamine met 10 gr. allylformiaat

steeg de temperatuur snel van 19°—60° en ontstond het bij 219°—220° kokende propylformamide.

Vermengen van 5 gr. isopropylamine met 10 gr. ester gaf eene langzame stijging tot 50°, terwijl met goede opbrengst het bij 203°—204° kokende isopropylformamide verkregen werd.

5 Gr. isobutylamine met 7 gr. allylformiaat deden na het mengen de temperatuur tot 75° stijgen. Het — nog niet beschreven — isobutylformamide kookte bij 229°.

5 Gr. allylamine met 10 gr. ester (stijging der temperatuur tot 65°) gaven, na afdistilleeren van den allylalkohol, het bij 220°.5 kokende allylformamide.

Met benzylamine (5 gr.) en allylformiaat (5 gr.) steeg de temperatuur van 19°—55°. Na afdistilleeren van den alkohol bleef in de kolf, bij afkoeling tot de gewone temperatuur, eene vaste massa. Het smeltpunt was 62°, ook na omkristalliseeren uit petroleumaether, die zich daartoe goed eigent.

Het benzylformamide is het eerst door HOLLEMAN verkregen, die het als eene bij 49° smeltende stof beschrijft. Deze opgaaf berust vermoedelijk op een schrijffout, althans een praeparaat door Prof. HOLLEMAN bereid en mij uit het Groningsche Chem. Laboratorium door Dr. VERMEULEN welwillend afgestaan, vertoonde pas bij 59° begin van weekworden. Door kokenden petroleumaether kon er een bij 62° smeltend product uit verkregen worden, dat, met de door mij bereide stof gemengd, niet van smeltpunt veranderde.

Phenylhydrazine geeft met allylformiaat geene temperatuursverhooging, na een dag staan heeft zich echter eene rijkelijke hoeveelheid van het bij 145° smeltende formyl-phenylhydrazine gevormd.

Met secundaire aliphatische aminen is de warmteontwikkeling bij de inwerking op allylformiaat geringer.

Dimethylamine doet gemakkelijk het dimethylformamide ontstaan. Inwerking van 7 gr. diaethylamine op 10 gr. allylformiaat geven langzaam (in ± 20 min.) eene stijging tot 33°. Het diaethyl-formamide was gemakkelijk in zuiveren toestand af te scheiden. Dipropylamine (5 gr.) in een fleschje van WEINHOLD met 5 gr. ester gemengd gaven eene langzame stijging tot 35°.5. Het verkregen dipropylformanide kookte bij 211° (gec.).

Diisopropylamine schijnt, volgens eene voorloopige proef, minder gemakkelijk te reageeren; bij vermengen van 3 gr. der beide stoffen viel slechts eene geringe temperatuursverhooging waar te nemen. Deze reactie verdient in 't bijzonder eene nadere bestudeering.

---

[1]) Rec. **13**. 415.

Ook met diisobutylamine is de warmteontwikkeling eene geringe; slechts 3° stijging trad bij gebruik van 10 gr. van elk dezer stoffen op. Toch ontstond, met goede opbrengst, het diisobutylformamide, dat bij 227°—228° (gec.) kookt en naar ik meen nog niet beschreven is.

Methylbenzylamine (5 gr.) met allylformiaat (5 gr.) geeft eene stijging tot 55°. Het ontstane product is nog niet vast verkregen.

Piperidine (10 gr.) met allylformiaat (14 gr.) geeft eene stijging van 10°—83° en eene zeer goede opbrengst van het bij 220° kokende formylderivaat.

De kookpunten der gesubstitueerde formamiden vertoonen eigenaardige regelmatigheden, waarop ik mij voorstel terug te komen.

De dialkylformamiden en het formylpiperidine hebben door de interessante onderzoekingen van BOUVEAULT [1]), wien ze als uitgangsmateriaal dienden voor eene algemeene methode van bereiding van aldehyden, een verhoogd belang gekregen; de boven beschreven eenvoudige bereidingswijzen kunnen wellicht daarbij dienst bewijzen.

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH biedt de volgende mededeeling aan: „*Over het voorkomen van lupeol in getah pertja-soorten.*

Bij een onderzoek naar de zoogen. harsachtige bestanddeelen van verschillende authentieke getah pertja-soorten, uitgevoerd eerst in gemeenschap met Dr. SACK, daarna met Dr. V. D. LINDEN, is aangetoond, dat daaronder verschillende kaneelzure esters van alkoholen, die verwant schijnen met cholesterine, voorkomen. Een dezer kaneelzure esters, die identiek bleek met het kristalalbaan van TSCHIRCH[2]) en zich voordoet als eene fraai kristalliseerende, bij 241° (gec.) smeltende verbinding, heb ik met Dr. V. D. LINDEN nader onderzocht. Bij verzeeping werd een bij 210° smeltende alkohol verkregen, die met benzoylchloride en pyridine behandeld een bij 264° (gec.) smeltend benzoaat gaf. De smeltpunten dezer beide laatste stoffen stemmen nu geheel overeen met die van lupeol en zijn benzoaat. Het lupeol is door E. SCHULZE[3]) in de schillen van de lupinen ontdekt. Op mijn verzoek had Prof. SCHULZE de vriendelijkheid mij, ter vergelijking, eene hoeveelheid van het lupeol en 't benzoaat ervan af te staan waarvoor ik ook te dezer plaatse gaarne mijn erkentelijkheid uit-

[1]) Bull. Soc. chim. [3] **31**, 1322.

[2]) Arch. d. Pharm. **241**, 653.

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 415; **41**, 474.

spreek. Door vermengen van onzen alkohol met het lupeol werd het smeltpunt niet verlaagd en evenmin was dit het geval bij de benzoaten.

Behalve als kaneelzure ester schijnt het lupeol ook als azijnzure ester voor te komen en wel in een met getah pertja verwante stof, nl. djeloetoeng, het uit melksap van eenige Dyera-soorten verkregen product, dat men in den Europeeschen handel onder den naam van bresk of Pontianak aantreft, zooals door den Heer COHEN, chem. docts., die de studie ervan ter hand genomen heeft, is waarschijnlijk gemaakt. Het gehalte aan lupeol bleek in een partij bresk, die ik aan de vrijgevigheid der firma WEISE & Co., te Rotterdam dank, betrekkelijk aanzienlijk te zijn, zoodat de Heer COHEN dit anders nog-al moeielijk toegankelijk product kon gaan bestudeeren. Door oxydatie met chroomzuur werd reeds een zeer fraai kristalliseerend, bij 169° smeltend, keton verkregen, waaruit met hydroxylamine een eveneens kristallijne stof ontstaat.

Bovendien is ook het bij 235° smeltend product, dat vroeger door mij in de getah pertja van Payena Leerii aangetroffen werd en gekarakteriseerd is als de azijnzure ester van een bij 195° smeltenden alkohol, in de djeloetoeng gevonden door den Heer COHEN, die deze stoffen nader hoopt te onderzoeken.

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH biedt namens den Heer A. J. ULTEE eene mededeeling aan „*Over de inwerking van blauwzuur op ketonen*".

(Mede aangeboden door den Heer A. F. HOLLEMAN.)

Hoewel men in ieder leerboek der organische scheikunde vindt opgegeven, dat ketonen zich met blauwzuur kunnen verbinden, zijn toch tot dusver de omstandigheden, waaronder deze additie plaats grijpt niet bestudeerd en zijn slechts die weinige cyaanhydrinen in zuiveren toestand afgezonderd, welke vast zijn en derhalve door om-kristallisatie gemakkelijk van verontreinigingen kunnen worden bevrijd. [1])

Drie vormingswijzen van deze stoffen zijn bekend:

1°. inwerking van verdund of watervrij blauwzuur op de ketonen, hetzij door 't mengsel eenige uren in dichtgesmolten buizen op 100° te verhitten, hetzij door de beide bestanddeelen maanden lang bij gewone temperatuur te digereeren.

---

[1]) Acetoncyaanhydrine, betrokken van Kahlbaum, bleek veel vrij blauwzuur te bevatten.

2°. Blauwzuur in statu nascendi te laten reageeren op de ketonen, door bijv. bij met aceton overgoten cyaankalium zeer langzaam rookend zoutzuur te druppelen.

3°. Door dubbele omzetting van de zoogenaamde bisulfietverbindingen der ketonen met eene oplossing van cyaankalium.

Aanleiding tot een nader onderzoek van de nitrilen der oxyzuren was de door Prof. VAN ROMBURGH [2]) waargenomen inwerking van vast kaliumcarbonaat op een mengsel van droog aceton en blauwzuur; eene kleine hoeveelheid van dit zout bracht de massa aan de kook en deed de temperatuur tot 70° stijgen.

Hetzelfde verschijnsel wordt teweeg gebracht door kaliumhydroxyde, kaliumcyanide, ammoniak, aminen, in 't kort door alle stoffen, wier waterige oplossingen hydroxylionen bezitten; aanwezigheid van water begunstigt deze katalyse nog uitermate.

Tracht men door distillatie onder verminderden druk 't blijkbaar gevormde cyaanhydrine af te zonderen, dan splitst dit zich voor 't grootste gedeelte wederom in zijne componenten. Heft men evenwel door een paar druppels geconcentreerd zwavelzuur de werking van het kaliumcarbonaat op, dan gaat bij fractionatie in vacuo, na eene voorloop bestaande uit aceton en blauwzuur, 't nitril over; door eene tweede distillatie kan men 't zóó zuiver verkrijgen, dat door zilvernitraat plus salpeterzuur geen neerslag van zilvercyanide meer ontstaat.

Sporen van eene base zijn echter voldoende, nu natuurlijk onder daling van de temperatuur, 't zuivere nitril weer gedeeltelijk in zijne bestanddeelen te splitsen.

De theorie eischt, dat men, uitgaande zoowel van één molecule aceton plus één molecule blauwzuur als van 't zuivere cyaanhydrine, 't zelfde evenwicht bereikt. Om dit te controleeren is niet noodig het evenwicht van beide kanten uit door analyses te bepalen; het gemakkelijkst is een of andere physische grootheid te meten; ik koos daarvoor de refractie.

Gevonden, uitgaande van één molecule aceton plus een molecule blauwzuur, waarbij spoor kaliumhydroxyde $n_D^{12} = 1{,}39721$.

Gevonden uitgaande van 't zuivere nitril, waarbij spoor kaliumhydroxyde $n_D^{12} = 1{,}39818$.

Nadat dus vastgesteld was, dat 't onverschillig is van welk systeem men uitgaat, was 't zaak 't evenwicht in cijfers uit te drukken.

Om praktische redenen ging ik steeds uit van de nitrilen; ± één Gram werd met ± 0,2 mG. kaliumhydroxyde (in 10°/₀ oplossing) in een buisje ingesmolten, dat buisje in een bekerglas met zilver-

[2]) Verslagen Kon. Acad. v. Wetenschap. 27 Juni 1896.

nitraat en salpeterzuur gebracht en 't geheel eenige uren in een thermostaat gehangen. Stoot men nu 't buisje stuk, dan zal het salpeterzuur terstond 't kaliumhydroxyde neutraliseeren en 't vrije blauwzuur zal als zilvercyanide worden neergeslagen. Men decanteert, lost vervolgens het cyaanzilver op in kaliumcyanide en bepaalt dan op de bekende wijze electrolytisch het zilver. Zoo werd gevonden, dat één molecule aceton plus één molecule blauwzuur zich bij 0° voor 94,15°/₀, bij 25° voor 88,60°/₀ verbinden.

Voor aethylmethylketon zijn die waarden respectievelijk 95,57°/₀ en 90,36°/₀ voor diaethylketon 95,90°/₀ en 91,29°/₀.

Het is mijn voornemen, dit evenwicht nog te bepalen bij andere aliphatische en aromatische ketonen en bij aldehyden.

Ook zijn reeds in onderzoek genomen 't diacetoncyaanhydrine van Urech en de door Pinner [1]) vermelde, voor zoover mij bekend niet nader bestudeerde, inwerkingsproducten van gasvormig zoutzuur op oxynitrilen.

In 't licht van bovengenoemde uitkomsten zijn door mij de verschillende bereidingswijzen der oxynitrilen nader gecontroleerd.

Methode 1. Droog blauwzuur met droog aceton in eene uitgestoomde, goedsluitende flesch bewaard is na een half jaar staan nog volkomen onveranderd. Bij 't mengen was eene geringe temperatuurstijging opgetreden. Dat zich dan nog geen spoor van 't additieproduct gevormd heeft, bewijst men door ten eerste te bepalen het totale percentage aan blauwzuur volgens de bekende titratie-methode met zilvernitraat en ten tweede door de hoeveelheid vrij blauwzuur na te gaan op de wijze als bij 't bepalen van de evenwichten geschiedde. Men vindt dan dezelfde waarden. De refractie van dit mengsel was na een half jaar nog dezelfde gebleven, waardoor dus is aangetoond, dat ook toen nog geen vereeniging had plaats gevonden.

Dat vorige onderzoekers toch cyaanhydrine verkregen, is wel zoo goed als zeker hieraan toe te schrijven, dat vocht niet geheel was buitengesloten en bijv. minimale hoeveelheden alkali, uit 't glas afkomstig, de reactie zoo aanmerkelijk versnellen.

Dat de methoden 2 en 3 daarentegen tot een goed resultaat moesten leiden, is nu ook duidelijk; immers steeds is 't alkalisch reageerende cyaankalium in overmaat aanwezig. Het behoeft haast niet gezegd te worden, dat 't ontstaan van blauwzuur in statu nascendi, vroeger als de gewichtigste factor bij methode 2 aangezien, niets met de eigentlijke reactie heeft uit te staan.

[1]) B. B. **17**, 2009.

Mocht 't vroegere onderzoekers [1]) niet gelukken volgens de tweede methode 't zuivere cyaanhydrine te verkrijgen, wanneer men slechts zorg draagt, dat na afloop van de inwerking zoutzuur in geringe overmaat aanwezig is, zoo is niets gemakkelijker dan door distillatie onder verminderden druk ook nu 't zuivere nitril af te zonderen.

De voornaamste eigenschappen van de tot nu toe onderzochte nitrilen mogen nu volgen:

Dimethylketoncyaanhydrine is een volkomen kleurlooze vloeistof, nagenoeg zonder reuk. S.G. bij 18° 0,9342. Ontleedt bij distillatie onder gewonen druk, kookpunt bij 23 mM. 82°, smeltpunt — 19,5°, $n_D^{8.5} = 1,40526$.

Aethylmethylketoncyaanhydrine, kleurlooze vloeistof met zwakken ketonachtigen reuk, S.G. bij 18,5° 0,9324. Kookpunt bij 20,5 m.M. 91°. Wordt in eene brij van vast koolzuur en aceton niet vast. $n_D^{12,5} = 1,41775$.

Diaethylketoncyaandrine kleurloos, heeft iets sterkeren reuk dan 't vorige nitril. S.G. bij 18,5° 0,9300. Kookpunt bij 18.5 mM. 97.5°, niet vast wordend in eene brij van koolzuuraceton. $n_D^{18} = 1,42585$.

Utrecht, Org. Chem. Lab. d. Univ.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den Heer F. M. JAEGER: „*Over enkele derivaten van het Phenylcarbaminezuur.*"

(Mede aangeboden door den Heer C. E. A. WICHMANN).

In het volgende zijn eenige derivaten, en wel meerendeels *nitro*-derivaten, van het *phenylcarbaminezuur*: C_6H_5 . NH . COOH, kristallografisch beschreven, welke mij voor eenigen tijd door Prof. VAN ROMBURGH welwillend werden afgestaan. De hier onderzochte lichamen dezer reeks zijn:

Phenylcarbaminezure Methyl-ester.
Methyl-Phenylcarbaminezure Methyl-ester.
1-4-*Nitro-Methyl-Phenylcarbaminezure Methyl-ester.*
1-2-4-*Dinitro-Methyl-Phenylcarbaminezure Methyl-ester.*
1-2-4-6-*Trinitro-Methyl-Phenylcarbaminezure Methyl-ester.* (*α-Modifik.*).
1-2-4-6-*Trinitro-Methyl-Phenylcarbaminezure Methyl-ester.* (*β-Modifik.*).
1-2-4-*Dinitro-Methyl-Phenylcarbaminezure Aethyl-ester.*
1-2-4-6-*Trinitro-Methyl-Phenylcarbaminezure Aethyl-ester.*

---

[1]) URECH, Ann. **164**, 255.
TIEMANN u. FRIEDLÄNDER, B. B. **14**, 1970.

Ten slotte is nog het bij 127° C. smeltende 1-2-4-6-*Methyl-Phenyl-Nitramine* beschreven, dat uit het 1-2-4-*Dinitro-Monomethyl-Aniline* (smeltpunt: 178° C.) door middel van rookend salpeterzuur verkregen werd, welk laatstgenoemd aniline het splitsingsprodukt is van de beide *Dinitro-Methyl-Phenylcarbaminezure esters* bij verhitting met sterk zoutzuur [1]), en reeds vroeger door mij beschreven is, in Zeits. f. Kryst. Bd. **40** (1905). p. 119.

1. Phenylcarbaminezure Methyl-ester.

$C_6H_5 . NH . CO . O(CH_3)$; smeltpunt: 47° C.

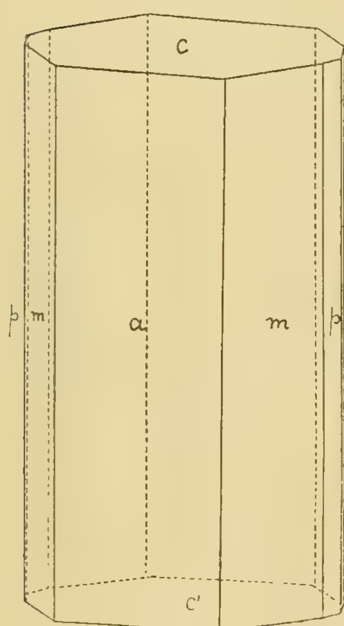


Fig. 1.

De verbinding kristalliseert het best uit alkohol, en wel steeds in den vorm van kleurlooze, langgestrekte, rechthoekige plaatjes, welke zeer arm aan kombinatie-vormen zijn.

Rhombisch-bipyramidaal.

$a : b = 1,5952 : 1.$

De verhouding $b : c$ kan wegens de afwezigheid van vlakken der zone's van (100,001), en van (001,010), niet bepaald worden.

Waargenomen vorm: $a = \{100\}$, sterk predomineerend, vaak vertikaal gestreept; $p = \{110\}$, zeer glanzend; $m = \{120\}$, smal, of geheel ontbrekend, en soms even sterk ontwikkeld als p; $b = \{010\}$, slechts enkele malen even aangeduid; $c = \{001\}$, goed reflekteerend.

	Gemeten:	*Berekend:*
$a : p = (100) : (110) =$	* 57°55′	—
$a : m = (100) : (120) =$	38 31	38°34½′
$a : c = (100) : (001) =$	90 4	90 0
$m : p = (120) : (110) =$	19 34	19 24
$p : p = (110) : (\bar{1}10) =$	64 10	64 10
$p : b = (110) : (010) =$	32 10	32 5

Volkomen splijtbaar naar {001} en naar {100}.

In de vertikaalzone op alle vlakken georienteerde uitdooving. Het optisch assenvlak is {001}, met a als spitse middellijn. De assenhoek is klein, de dispersie middelmatig, met $\varrho > v$, om de a-as.

[1]) VAN ROMBURGH, Over de inwerking van salpeterzuur op de esters van methyl-phenylaminomierenzuur; Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 29 Dec. 1900, p. 444.

Het specifiek gewicht der kristallen bedraagt: 1,251, bij 19° C.; het aequivalentvolume = 120,7.

2. Methyl-Phenyl-Carbaminezure Methyl-ester.

$C_6H_5 . N(CH_3) . CO . O(CH_3)$; smeltpunt: 44° C.

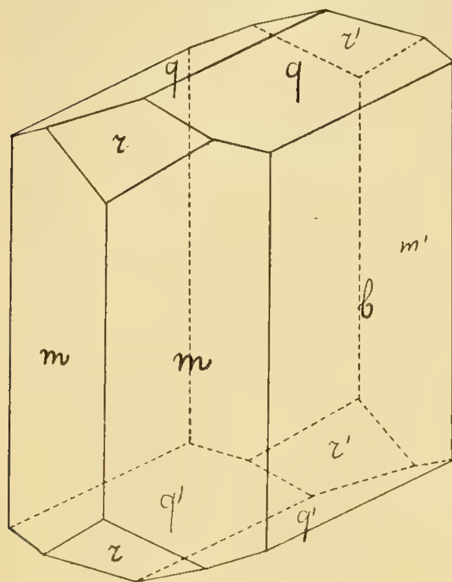


Fig. 2.

De verbinding kristalliseert uit alkohol in groote, kleurlooze kristallen, welke veelal samengegroeid zijn, vaak vrij matte vlakken vertoonen, en eenen eigenaardigen, kamferachtigen reuk bezitten.

Rhombisch-bipyramidaal.

$a : b : c = 0,8406 : 1 : 0,3320.$

Waargenomen vormen:
$b = \{010\}$, sterk vóórheerschend; $m = \{110\}$, en $q = \{011\}$, beiden goed ontwikkeld, en scherpe reflexen leverend; $r = \{201\}$, goed glanzend.

Verschillende kristalindividuën vertoonen niet onaanzienlijke slingeringen der hoekwaarden.

	Gemeten:	*Berekend.*
$b : m = (010) : (110) =$	* 49° 57′	—
$b : q = (010) : (011) =$	* 71 38	—
$r : r = (\bar{2}01) : (\bar{2}01) =$	103 25	103° 23′
$r : m = (201) : (110) =$	61 54	61 40⅓

Zeer volkomen splijtbaar naar *b*.

Het optisch assenvlak is {001}, terwijl *b* de eerste middellijn is. De assenhoek is klein, de dispersie sterk, en wellicht abnormaal. Ze was met de mij ten dienste staande hulpmiddelen, niet duidelijk te karakteriseeren.

Het specifiek gewicht der kristallen is: 1,296, bij 19° C.; het aequivalent-volume: 127,31.

Topische assen: $\chi : \psi : \omega = 5,1358 : 6,1099 : 4,0569.$

Hierbij is, met het oog op 't symbool {201}, de verhouding $b : c = 1 : 0,6640$ genomen.

3. 1-4-Nitro-Methyl-Phenyl-Carbaminezure Methyl-ester.

$C_6H_4 \underset{(4)}{(NO_2)} . \underset{(1)}{N} (CH_3) . CO . O (CH_3)$; smeltpunt: 108° C.

Uit alkohol of benzol kristalliseert deze verbinding in den vorm van fijne naaldjes of groote, licht wijngele, eenigszins platte kristallen,

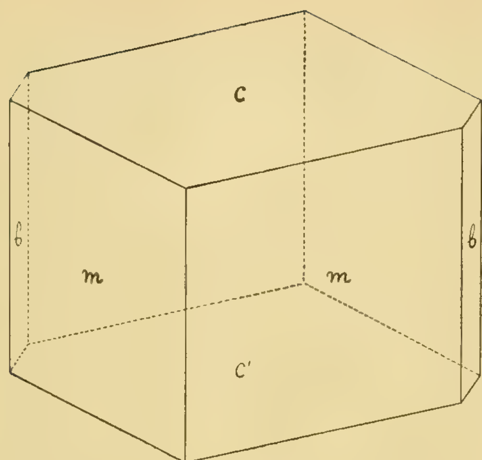


Fig. 3.

die echter zeer vlakken-arm zijn, en daardoor geene volledige parameter-bepaling toelaten.

Monoklien-prismatisch.

$a : b = 0,6640 : 1.$

$\beta = 70° 58'.$

Waargenomen vormen: $c = \{001\}$, gewoonlijk sterk vóórheerschend; $m = \{110\}$ goed ontwikkeld; $b = \{010\}$, smal. Veelal zijn de vlakken van m en b gekromd, en vertoonen de kristallen grootere anomaliën in de hoekwaarden.

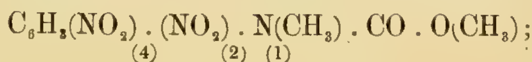
De habitus is meest diktafelig naar c, soms zijn c en m even groot en is de habitus daardoor rhomboëdrisch.

Zeer volkomen splijtbaar naar $\{001\}$.

't Optisch assenvlak is waarschijnlijk $\{010\}$; op c is éene optische as aan den rand van het gezichtsveld zichtbaar.

Het specifiek gewicht der kristallen bedraagt: 1,522, bij 14° C.; het aequivalent-volume = 137,98.

4. 1-2-4-Dinitro-Methyl-Phenylcarbaminezure Methyl-ester.



$C_6H_3(NO_2)_{(4)} . (NO_2)_{(2)} . N(CH_3)_{(1)} . CO . O(CH_3);$

smeltpunt: 98° C.

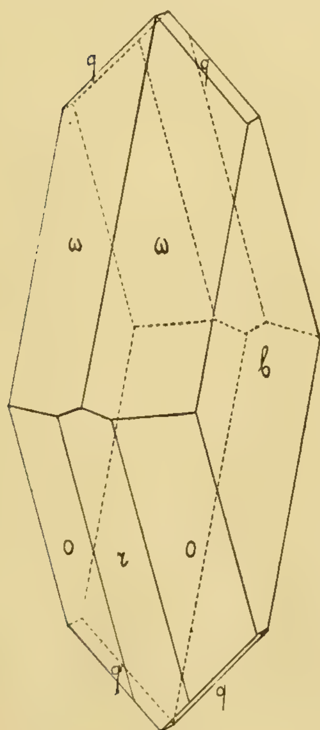


Fig. 4.

De beste kristallen worden uit xylol verkregen. Zij zijn lichtgeel van kleur, en hebben het uiterlijk van kleine, dikke, parallelogram-vormige kristalletjes.

Monoklien-prismatisch.

$a : b : c = 0,7597 : 1 : 1,0875.$

$\beta = 88°43^1/_3'.$

Waargenomen vormen: $b = \{010\}$, vóórheerschend, en sterk glanzend; $r = \{\bar{1}01\}$, breed en scherp reflekteerend; $\omega = \{111\}$, eveneens breed en zeer glanzend; $o = \{\bar{1}11\}$, iets smaller dan r, doch goed spiegelend; $q = \{011\}$, klein en bij benadering meetbaar. De kristallen zijn diktafelig naar b.

		Gemeten:	*Berekend:*
$o : r$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}01) =$*	32° 44′	—
$\omega : \omega$	$= (111) : (1\bar{1}1) =$*	64 22½	—
$o : \omega$	$= (\bar{1}11) : (111) =$*	86 37½	—
$b : \omega$	$= (010) : (111) =$	57 51	57° 49′
$b : o$	$= (010) : (\bar{1}11) =$	57 0	57 16
$\omega : q$	$= (111) : (011) =$	42 35 (circa)	42 54
$\omega : o$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}1\bar{1}) =$	58 26	58 12
$\omega : r$	$= (1\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}01) =$	74 12	74 24

Splijtbaar naar $\{\bar{1}11\}$.

Op {010} is de uitdoovingshoek ten opzichte van ribbe $b : \omega = 22°$; een assenbeeld kon niet worden waargenomen.

Het specifiek gewicht der kristallen bedraagt: 1,506, bij 14° C.; het aequivalent-volume = 169,32.

Topische assen: $\chi : \psi : \omega = 4{,}4794 : 5{,}8963 : 6{,}4123$.

5. 1-2-4-6-Trinitro-Methyl-Phenylcarbaminezure Methyl-ester.

$C_6H_2(NO_2)_{(6)} . (NO_2)_{(4)} . (NO_2)_{(2)} . N_{(1)}(CH_3) . CO . O(CH_3)$; smeltpunt: 118° C.

Deze verbinding komt in twee modifikatie's voor.

α-Modifikatie.

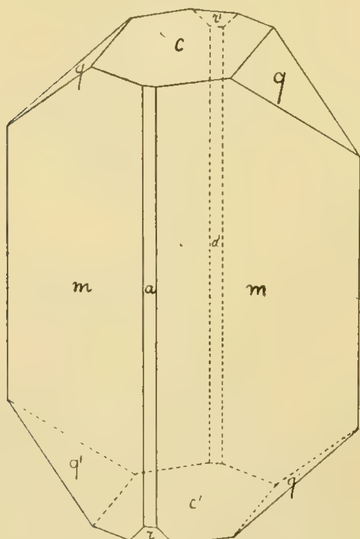


Fig. 5.

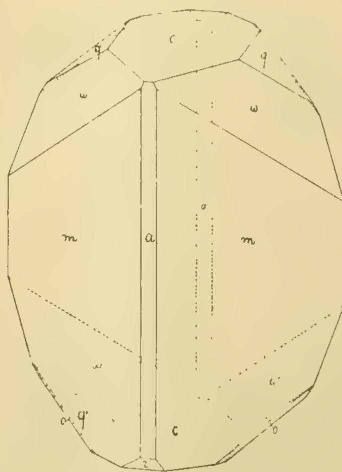


Fig. 6.

Deze α-Modifikatie is degene, die meestal uit de gewone oplos-

middelen, alkohol, aceton. benzol, etc. ontstaat. De hier gemeten kristallen zijn uit aceton verkregen. Ze zijn kleurloos, of licht wijngeel van kleur, en sterk glanzend.

Monoklien-prismatisch.

$$a : b : c = 0,5758 ; 1\ 0,8382.$$

$$\beta = 75°41'.$$

Waargenomen vormen: $m = \{110\}$, breed en zeer glanzend; $c = \{001\}$, ideaal reflekteerend; $q = \{011\}$, groot en zeer glanzend; $\omega = \{121\}$, meest breeder dan q, soms ook smaller en ook wel geheel ontbrekend; $a = \{100\}$, glanzend doch smal; $r = \{\bar{1}01\}$, ontbreekt vaak, doch spiegelt goed; $o = \{\bar{1}21\}$, zeer smal en lichtzwak.

	Gemeten:	*Berekend:*
$a : c = (100) : (001) =$	* 75°41′	—
$a : m = (100) : (110) =$	* 29 9½	—
$c : q = (001) : (011) =$	* 39 5	—
$m : c = (110) : (001) =$	77 32½	77°32′
$m : q = (110) : (011) =$	61 47	61 39
$m : \omega = (110) : (121) =$	26 30	26 27
$a : \omega = (100) : (121) =$	47 55½	48 0
$\omega : c = (121) : (001) =$	57 43	57 42
$\omega : q = (121) : (011) =$	35 16	35 12
$m : q = (\bar{1}10) : (011) =$	81 40	81 59
$m : o = (\bar{1}10) : (\bar{1}21) =$	34 39½	34 37½
$o : q = (\bar{1}21) : (011) =$	46 19½	46 22
$c : r = (001) : (\bar{1}01) =$	65 38½	65 36
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	38 51½	38 43
$m : r = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}01) =$	47 2	47 3
$r : q = (\bar{1}01) : (011) =$	70 59½	71 17¾

Geen duidelijke splijtbaarheid werd gevonden; misschien is er eene aanwezig parallel m.

De op $\{110\}$ symmetrische uitdooving ten opzichte der ribbe $(110) : (1\bar{1}0)$, enz., bedraagt circa 18°; op a en c is zij normaal georienteerd. De gemiddelde lichtbreking is iets grooter dan die van het α-monobroomnaftaline.

Het specifiek gewicht der kristallen is: 1,612, bij 19° C; het æquivalent-volume bedraagt: 186,10.

Topische assen: $\chi : \psi : \omega := 4,2360 : 7,3555 : 6,1655.$

5*b*. Trinitro-Methyl-Phenyl-Carbaminezure Methylester.

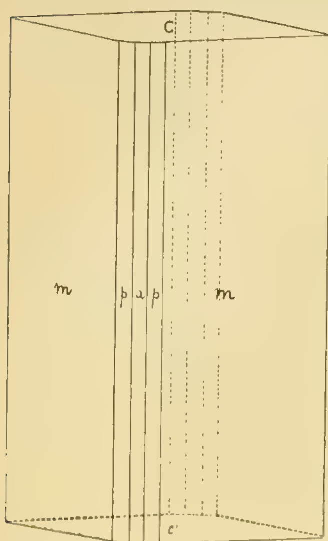


Fig. 7.

β-Modifikatie. Bij langer bewaren kleuren zich de kristallen der *α*-Modifikatie slechts weinig donkerder, — iets meer oranje-geel. Daarbij blijven echter alle hoeken en de symmetrie der *α*-modifikatie behouden.

Soms echter ontstaan er uit alkohol ook langere naalden, nevens de kristallen der *α*-modifikatie, Deze naalden zijn oranje van kleur; bij circa 105° C. worden ze weer geel, en smelten dan iets beneden 118° C. Ofschoon de relatie, waarin deze naalden tot de eerstbeschreven kristallen staan, nog niet geheel duidelijk is, zoo is 't toch zeker, dat ze eene tweede, minder stabiele modifikatie van de verbinding voorstellen. Het smeltpunt van de kristallen der *α*-modifikatie uit verschillende oplosmiddelen verkregen, of na verhitting op verschillende wijzen, slingert tusschen 114° en 118° C. Een nader onderzoek zal moeten ophelderen, wat hier eigenlijk geschiedt.

Rhombisch-bipyramidaal.

$$a : b = 0{,}6596 : 1.$$

De verhouding $b : c$ kan, wegens gebrek aan de noodige eindvlakken, niet bepaald worden.

Waargenomen vormen: $m = \{110\}$, breed en glanzend; $c = \{001\}$, zeer scherp reflekteerend; $a = \{100\}$, smal, goed spiegelend; $p = \{310\}$, zeer smal en slechte reflexen leverend.

	Gemeten:		Berekend:
$a : m = (100) : (110) =$	* 33° 24½′		—
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	113 11½		113° 11′
$m : c = (110) : (001) =$	90 1		90 0
$m : p = (110) : (310) =$	20 17	(circa)	21 0
$p : a = (310) : (100) =$	13 2	(circa)	12 24

Volkomen splijtbaar naar {001}.

Het optisch assenvlak is {001}; de eerste middellijn is *a*-as. De schijnbare assenhoek is in *α*-monobroomnaftaline circa 85°; buitengewoon sterke dispersie, met $\varrho > v$, om de eerste bissectrix. Overal in de vertikaalzone georienteerde uitdooving.

Het specifiek gewicht der naalden is: 1,601, bij 19° C.; 't aequivalentvolume = 187,32.

6. 1-2-4-Dinitro-Methyl-Phenylcarbaminezure Aethyl-ester.

$C_6H_3(NO_2)_{(4)}.(NO_2)_{(2)}.N_{(1)}(CH_3).CO.O(C_2H_5)$; smeltpunt: 112° C.

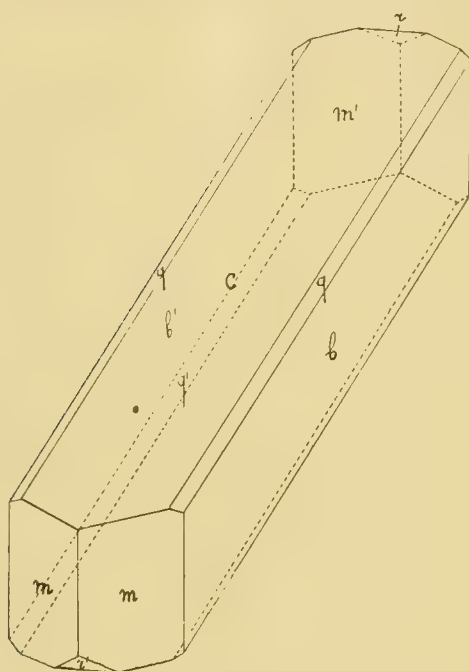


Fig. 8.

Deze verbinding kristalliseert uit een mengsel van benzol + ligroïne in de gedaante van groote, kleurlooze, zeer glanzende kristallen, welke in fig. 8 afgebeeld zijn.

Monoklien-prismatisch.

$a:b:c = 0,6525:1:0,7035.$

$\beta = 69°59'.$

Waargenomen vormen: $c = \{001\}$, vóórheerschend en sterk glanzend; $b = \{010\}$, ongeveer even breed als c, en scherp reflekteerend; $m = \{110\}$, goed spiegelend en flink ontwikkeld, soms met fijne streeping parallel $m:c$; $q = \{011\}$, smaller, doch goed meetbaar; $r = \{10\bar{1}\}$, zeer duidelijk ontwikkeld, en scherpe reflexen leverend; $p = \{120\}$, zeer smal en lichtzwak; ontbreekt vaak geheel en al.

	Gemeten:	*Berekend:*
$m:m = (100):(1\bar{1}0) =$	*63° 1½′	—
$m:c = (110):(001) =$	*73 2	—
$q:c = (011):(001) =$	*33 28	—
$q:b = (011):(010) =$	56 32	56° 32′
$m:b = (110):(010) =$	58 26½	58 29
$m:p = (110):(120) =$	19 12	19 17
$p:b = (120):(010) =$	39 23½	39 12
$r:c = (\bar{1}01):(001) =$	58 10	58 5
$r:m = (10\bar{1}):(110) =$	58 12	58 18
$m:q = (110):(01\bar{1}) =$	57 58½ (circa)	58 41
$q:r = (01\bar{1}):(\bar{1}01) =$	63 41½ (circa)	63 22
$c:b = (001):(010) =$	89 58	90 0

Uiterst volkomen splijtbaar naar {001}; de kristallen laten zich, evenals glimmer, gemakkelijk tot fijne lamellen splijten.

Op {001} georienteerde uitdooving; op {110} bedraagt de helling der eene elasticiteits-as tot de vertikaal-as: 19°; op {010}: 27° ten

opzichte der ribbe $b:c$, in den spitsen hoek β. Het assenvlak is waarschijnlijk loodrecht op {010} gelegen. Door middel van α-monobroomnaftaline werden op m, c en b etsfiguren verkregen, die in overeenstemming met de aangegeven symmetrie zijn.

Het specifiek gewicht der kristallen is: 1,461 bij 19° C.; het aequivalent-volume = 184,12.

Topische assen: $\chi : \psi : \omega = 4,9130 : 7,5296 : 5,2970$.

7. 1-2-4-6-Trinitro-Methyl-Phenylcarbaminezure Aethylester.

$C_6H_2\,\underset{(6)}{(NO_2)}\,.\,\underset{(4)}{(NO_2)}\,.\,\underset{(2)}{(NO_2)}\,.\,\underset{(1)}{N(CH_3)}\,.\,CO\,.\,O\,(C_2H_5)$; smeltpunt: 65° C.

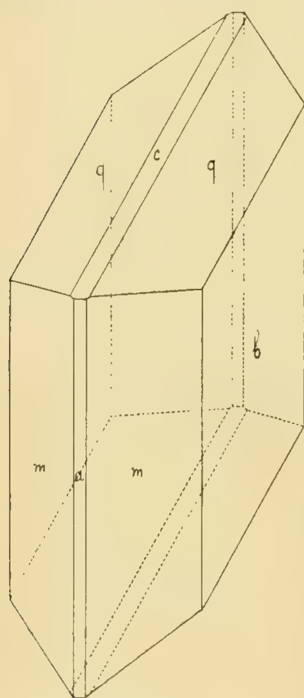


Fig. 9.

De gemeten kristallen zijn uit een mengsel van benzol + ligroïne afkomstig.

Fijne, zeer doorzichtige, platte, lichtwijngele naaldjes, welke sterken glans bezitten.

Monoklien-prismatisch.

$a:b:c = 0,9759 : 1 : 0,3929$

$\beta = 67°7'$.

Waargenomen vormen: $b = \{010\}$ ideale reflexen leverend, en goed ontwikkeld; $o = \{\bar{1}21\}$, $a = \{100\}$, en $c = \{001\}$, zeer smal en lichtzwak; $m = \{110\}$, breed en sterk glanzend; $q = \{011\}$, goed ontwikkeld, en scherpe reflexen leverend; een ortho-doma {h o k} aangeduid, doch onmeetbaar. De naalden zijn naar de c-as langgestrekt, en ietwat naar {010} afgeplat.

	Gemeten:	*Berekend:*
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	*83° 55′	—
$m:q = (110):(011) =$	*60 2	—
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	*39 48	—
$m:b = (110):(010) =$	48 3	48° 1½′
$b:q = (010):(011) =$	70 6	70 6
$m:q = (\bar{1}10):(\bar{0}11) =$	119 58	119 58
$m:o = (\bar{1}10):(\bar{1}21) =$	64 46	65 2
$o:q = (\bar{1}21):(011) =$	27 32	27 29
$q:m = (011):(\bar{1}10) =$	87 42	87 28
$m:a = (110):(100) =$	41 57	41 57½

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet waargenomen.

De uitdoovingshoek op b is 9° ten opzichte der vertikaal-as, in den scherpen hoek $a:c$; op m is hij circa $6\frac{1}{2}$°.

In nagel-olie werden oplossingsfiguren verkregen, welke in overeenstemming met de gevonden symmetrie zijn.

Het specifiek gewicht der kristallen is = 1,471, bij 14° C.; het aequivalentvolume = 194,42.

Topische assen: $\chi = \psi : \omega = 7{,}9976 : 8{,}1950 : 3{,}2198$.

8. 1-2-4-6-Trinitro-Phenyl-Methyl-Nitramine.

$C_6H \, . \underset{(6)}{(NO_2)} . \underset{(4)}{(NO_2)} . \underset{(2)}{(NO_2)} . \underset{(1)}{N} (NO_2)(CH_3)$; smeltpunt: 127° C.

Uit benzol + aceton verkrijgt men de verbinding in de gedaante van kleine, zeer sterk lichtbrekende, licht wijngele naalden, die sterken glans bezitten en geometrisch zeer zuiver gebouwd zijn.

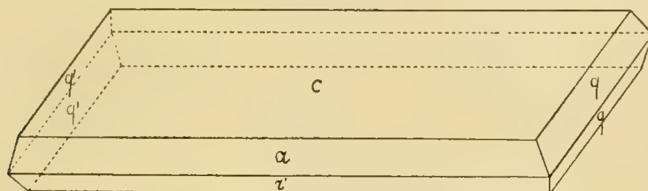


Fig. 10.

Monoklien-prismatisch.

$$a : b : c = 2{,}7823 : 1 : 3{,}5242.$$
$$\beta = 75° \, 31\tfrac{1}{2}'.$$

Waargenomen vormen: $c = \{001\}$, 't sterkst van allen ontwikkeld; $a = \{100\}$ en $r = \{\bar{1}01\}$, beiden sterk spiegelend; $q = \{011\}$, iets matter.

	Gemeten:	*Berekend*:
$a : c = (100) : (001) =$	* 75° 31½	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	* 43 36½	—
$c : q = (001) : (011) =$	* 73 40	—
$c : r = (001) : (\bar{1}01) =$	60 53	60° 53′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	32 32	32 40
$a : q = (100) : (011) =$	85 54	85 58½

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Optisch assenvlak is {010}; op {001} staat éene as bijna loodrecht. De dubbelbreking is middelmatig, en negatief; buitengewoon sterke dispersie, met $\rho > v$.

Het specifiek gewicht der kristalletjes bedraagt: 1,570, bij 19° C.; het aequivalent-volume = 182,16.

Topische assenverhouding: $\chi : \psi : \omega = 7{,}4485 : 2{,}6772 : 9{,}4347$.

Anatomie. — De Heer Bolk biedt eene mededeeling aan: *„Over de ontwikkeling van het cerebellum bij den mensch"*. (Tweede mededeeling).

In de eerste mededeeling is de ontwikkeling van het cerebellum geschetst tot aan het stadium waarin de voor het zoogdiercerebellum typische groeven aangelegd zijn. Het is dan door den sulcus primarius in een Lobus anterior en posterior verdeeld. De eerstgenoemde kwab is door drie transversale groeven in vier windingen gescheiden, overeenkomende met de Lobuli 1, 2, 3 en 4 van het zoogdiercerebellum. De Lobus posterior is eveneens door drie groeven (sulcus praepyramidalis, fissura secunda en sulcus uvulo-nodularis) in vier onderdeelen gesplitst, die overeenkomen met de Lobuli A (nodulus), B (uvula), C_1, (pyramis) en C_2 (declive, folium vermis en tuber vermis), die men met slechts weinige uitzonderingen bij de overige zoogdieren terugvindt. Bij de bedoelde uitzonderingen ontbreekt nog de sulcus praepyramidalis, die Lobulus C_1 en C_2 van elkander scheidt, zooals bij Erinaceus (Arnbäck Christie Linde), Notoryctes (Elliot Smith), Vesperugo (Charnock Bradley), Chrysochloris (Leche), zoodat hier de Lobus posterior slechts uit drie Lobuli opgebouwd is. Uit het ontbreken van den Sulcus praepyramidalis bij deze hoogst eenvoudig gebouwde cerebella, zou men kunnen vermoeden dat dit de phylogenetisch jongste der hoofdgroeven van den Lobus posterior is, een vermoeden dat gesteund wordt door het feit dat zij, althans bij den mensch ontogenetisch het laatst ontstaat.

Na den aanleg dezer hoofdgroeven treden nu sulci op die voor het primaten-cerebellum karakteristiek zijn, waarvan de homologa bij andere zoogdieren gemist worden.

Bij vruchten met een totale lengte van 16 tot 22 c.M. verschijnt zelfstandig op de achtervlakte van elk der hemispheren eene groeve waarvan het laterale einde gericht is naar den stompen hoek die de zijwand van het cerebellum in dit ontwikkelingsstadium kenmerkt (Fig. 11 χ). De mediale einden dezer groeven dringen, elkander allengs naderend, in de smalle winding tusschen sulcus primarius (1) en sulcus praepyramidalis (4), vereenigen zich met elkander en deelen daardoor deze winding in een bovenste en onderste helft. Niet steeds echter geschiedt deze ontwikkeling zoo symmetrisch, het kan gebeuren dat beide groeven of een derzelven mediaal voortgroeiend in den sulcus praepyramidalis uitmondt, of wel, dat zij, elkander in de mediaanlijn niet ontmoetend voorbij elkander groeien waardoor een asymmetrische toestand ontstaat die ook op de verdere lamelliseering in dit gebied van invloed is. Echter, meestal schijnt

eene verbinding der beide helften in de mediaanlijn tot stand te komen. Het ontstaan dezer groeven is uit de literatuur bekend, en algemeen is de opvatting dat dit de sulcus horizontalis zijn zoude. Aanvankelijk toen ik nog over beperkt materiaal beschikte was ook ik van deze meening, eene vergelijking echter van het rijke materiaal dat mij ten slotte ten dienste stond, bracht mij tot de overtuiging dat deze meening niet juist is, doch dat deze bilateriaal in de hemispheren optredende groeve, de vóór den sulcus horizontalis liggende sulcus superior posterior is, dus die welke later lobulus lunatus posterior en lobulus semilunaris superior van elkander scheidt. De sulcus horizontalis ontstaat eerst later op eene wijze door Fig. 12 en 13 toegelicht. Het feit dat de sulcus superior posterior bij den mensch ontogenetisch vroeger ontstaat dan de sulcus horizontalis is in verband met vergelijkend anatomische bijzonderheden niet zonder beteekenis. Het is mij toch bij mijn desbetreffend onderzoek gebleken dat ook in de rij der Primaten de sulcus superior posterior vroeger optreedt dan de sulcus horizontalis. Alle Primaten toch — met uitzondering der Arktopitheken — bezitten de eerstgenoemde groeve, terwijl daarentegen de sulcus horizontalis eerst bij de Anthropoiden ontstaat, hoewel ook reeds bij Ateles eene aanduiding er van gevonden wordt. Nadat tusschen sulcus primarius en sulcus praepyramidalis de beide stukken van den sulcus superior posterior zich verbonden hebben, neemt het gebied tusschen de beide eerstgenoemde groeven zeer snel in hoogte toe, sulcus primarius en sulcus praepyramidalis komen betrekkelijk ver uit elkander te liggen (Verg. Fig. 11 en 12. 1, 4 en χ) en de bovenvlakte van het cerebellum begint zich in het midden sterker te welven. Terwijl nu in den Lobulus lunatus posterior — dus tusschen sulcus primarius (1) en sulcus superior posterior (χ) — secundaire groeven ontstaan, verschijnt tevens op den bovenlip van den sulcus praepyramidalis (4) een korte, aanvankelijk recht verloopende groeve. Deze is de sulcus horizontalis (Fig. 12 en 13*h*), die dus in tegenstelling met de algemeen heerschende meening als eene onparige groeve het eerst in de mediane zone optreedt. Aanvankelijk is alzoo het gebied tusschen den sulcus horizontalis en den sulcus praepyramidalis in de mediane zone uiterst smal, daarentegen dat tusschen de eerstgenoemde groeve en den sulcus superior posterior betrekkelijk breed. Wanneer men in aanmerking neemt dat uit het eerste gebied het aan 't volwassen cerebellum krachtig ontwikkelde Tuber vermis, uit het laatste het zeer rudimentaire Folium vermis ontstaat, dan blijkt dat het tot stand komen van den definitiven toestand geschiedt door eene zeer ongelijke oppervlakteexpansie van onmiddellijk aan elkander grenzende ge-

bieden, en dat de ontwikkeling van het cerebellum bij den mensch niet zoo eenvoudig is als dit wel den schijn heeft. Betrekkelijk spoedig worden de kwabben door groeven van elkander afgegrensd, doch de toename in oppervlakte geschiedt volstrekt niet voor alle kwabben met een gelijke intensiteit, sommige blijven in ontwikkeling achter, andere vergrooten hun oppervlak in zeer hooge mate.

Hieruit mag men besluiten dat zoowel aan de kwabben als aan de groeven van het cerebellum meer beteekenis toekomt dan uitsluitend eene van morphologischen aard. Het zoo in 't oog loopend verschil in schorsuitbreiding der afzonderlijke lappen moet een physiologischen grondslag hebben. Zoolang de sulcus horizontalis zich nog als een korte, rechte groeve op den voorlip van den sulcus praepyramidalis uitstrekt (Fig. 12 en 13*h*) is er van een aan de oppervlakte tredend Tuber vermis nog geen sprake, daarentegen ligt het, later steeds in de diepte gedrongen Folium vermis nog breed aan de oppervlakte. Deze verhouding wordt gewijzigd, doordat, zooals uit Fig. 14*a* en *c* blijkt, uit de diepte van den sulcus praepyramidalis eene winding aan de oppervlakte komt, die, den sulcus horizontalis (*h*) naar voren dringend, deze van den sulcus praepyramidalis scheidt. Deze, uit den voorwand van den sulcus praepyramidalis ontstaande lamel, is de eerste aanduiding van het Tuber vermis. Intusschen heeft zich de sulcus horizontalis verlengd, dringt in de hemispheren in, en terwijl hij spoedig de lengte van den sulcus superior posterior bereikt (Fig. 15*c*), wordt op de hemispheren tusschen deze beide groeven een met de spits mediaanwaarts gekeerd wigvormig gebied afgegrensd, waarop reeds secundaire sulci ontstaan, nog voordat de sulcus horizontalis den zijwand van het cerebellum bereikt heeft (Fig. 15*a* *b* en *c*). Trouwens, in dit stadium zijn cerebellum en pedunculi pontis nog niet door een duidelijken rand van elkander afgegrensd. Dit wigvormig gebied is de Lobulus semilunaris superior.

Ook de sulcus praepyramidalis heeft zich intijds tot ver op de hemispheren uitgebreid (Verg. Fig. 11—15. 4) behoudt daarbij echter lang zijn eigenaardigen vorm die hem zoo gemakkelijk herkenbaar maakt, n.l. een middenstuk waarvan de zijstukken scherp afbuigend naar achter en onder afgaan. Door dit verloop wordt nu op de hemispheren onder het eerstgenoemde een tweede wigvormig gebied afgegrensd, met den top mediaanwaarts, naar boven begrensd door den sulcus horizontalis (*h*), naar onder door den sulcus praepyramidalis (4). Dit gebied ontwikkelt zich tot lobulus semilunaris inferior. Opmerkelijk is dat de eerste groeve die dezen lobulus verder verdeelt weder oorsprong neemt van uit den bovenlip van den sulcus

praepyramidalis, waaruit op nieuw blijkt dat hier een gebied van zeer intensieve oppervlakte-expansie gelegen is. Deze in den lobulus semilunaris inferior indringende groeve is in Fig. 13, 14 en 15 in verschillende ontwikkelingsgraad te zien, terwijl in Fig. 16*a* bovendien uit den onderlip van den sulcus horizontalis zeer dicht bij de mediaanlijn eene tweede groeve begint, die in het gebied van den lobulus semilunaris inferior insnijdt. Door deze beide intralobulaire groeven wordt de samenstelling van den lobulus seminularis inferior uit drie sublobuli — waarop in het bijzonder door Ziehen de aandacht gevestigd is, ingeleid.

Het gebied tusschen den sulcus praepyramidalis (4) en Fissura secunda (2) ondergaat minder veranderingen en neemt aan de oppervlakte-uitbreiding minder deel dan het voorgaande. Dit gebied blijft langeren tijd in de mediane zone het breedst (Fig. 11, 12, 13 en 14) en vertoont daarin reeds zeer vroeg een of twee korte groeven die echter tot de mediaanzone beperkt blijven, zich later niet tot in de hemispheren verlengen. Dit breede middenstuk stelt de Pyramis voor; de hiermede correspondeerende hemispherendeelen worden eerst betrekkelijk laat afgegrensd. Deze afgrenzing gaat gepaard met een ander verschijnsel dat voor het tot stand komen der kleinhersenkwabjes van belang is.

De fissura secunda namelijk, die het gebied van uvula en tonsillen naar boven begrensd strekt zich aanvankelijk van den eenen zijrand van het cerebellum tot den anderen uit (Fig. 11 tot 14). Nu neemt echter het gedeelte van het cerebellum gelegen boven de transversale zone, die door uvula en tonsillen gevormd wordt, sterker in dwarsche richting toe dan deze laatste, omgroeit zijdelings de tonsille, zoodat de fissura secunda niet meer aan den zijrand, doch van achter gezien, aan den onderrand eindigt (Fig. 15). Het is nu in hoofdzaak dàt gedeelte van het cerebellum dat zijdelings van de tonsillen komt te liggen, hetwelk door middel van een smallere brug of steel met de Pyramis in verbinding blijft en tot lobulus biventer zich zal ontwikkelen.

Het gebied van Lobulus biventer en Pyramis vertoont in de wijze van lamelliseering eene eigenaardigheid die aantoont dat de oppervlaktevergrooting van het middenstuk en der zijstukken min of meer onafhankelijk van elkander is. Reeds boven is er op gewezen, dat in de Pyramis zeer vroeg een of twee groeven optreden, die echter tot de Pyramis beperkt blijven. Van Fig. 11 tot Fig. 19 zijn deze groeven in twee- of drietal te zien. Geheel onafhankelijk nu van dit groevensysteem op de Pyramis ontstaat dat op den lobulus biventer. Hieromtrent leeren mijne preparaten het volgende. De

lobulus biventer wordt gelamelliseerd op twee wijzen. Uit den onderlip van den sulcus praepyramidalis ontstaat op eenigen afstand van de mediaanlijn eene groeve, die in het gebied van den Lobulus biventer insnijdend, spoedig den zijrand van het cerebellum bereikt en deze kwab in een bovenste en onderste deel splitst. Deze groeve in de Figuren 17, 18 en 19 met *b* aangeduid is de sulcus bipartiens van Ziehen. De lamelliseering nu der beide onderdeelen van den lobulus biventer geschiedt verschillend: terwijl het bovenste wigvormig gedeelte aanvankelijk steeds nieuwe groeven verkrijgt die oorsprong nemen uit den onderlip van den sulcus praepyramidalis of den bovenlip van den sulcus bipartiens en van hier uit in laterale richting verder groeien ontstaan de groeven in 't onderste, steelvormig met den Pyramis verbonden gedeelte, van uit den zijrand van het cerebellum en verlengen zich in mediale richting. Vooral in Fig. 18 komt dit verschil in schorsplooing tusschen beide onderdeelen van den lobulus biventer zeer duidelijk uit. Dit verschil verkrijgt meer beteekenis wanneer men daarnaast de schorsplooing in het gebied van Uvula en Tonsillen vergelijkt. Evenals de Pyramis bezit ook de Uvula reeds zeer spoedig een of twee dwarsche plooien, die echter niet tot in de Tonsillen uitgroeien. Het gebied dezer kwabjes blijft opmerkelijk lang glad (Fig. 17 en 18, ontleend aan vruchten van 29 en 32 c.M.) en neemt daarbij eene eivormige ronding aan. Treedt echter de schorsplooing eenmaal op, dan geschiedt zij op dezelfde wijze als in het onderste gebied van den Lobulus biventer. Zooals toch uit Fig. 16 en. 19 blijkt beginnen de groeven in dit gebied aan den zij- of onderrand, dus lateraal en groeien nu mediaalwaarts uit. In verband hiermede zij nog eenmaal gewezen op het feit dat ook de groeve die de Flocculi van het overige deel van het cerebellum afgrenst het eerst verschijnt aan den zijrand van het cerebellum om van hier in mediale richting uit te groeien.

De Flocculi zelve evenals de Nodulus hebben zich gedurende bovenomschreven ontwikkelingsverschijnselen weinig gedifferentieerd. De Nodulus is lamellenrijker geworden, terwijl aan den Flocculus bij het cerebellum van een foetus van 35 c.M. (Fig. 19*c*) drie lamellen zijn ontstaan,

Eene duidelijke afgrenzing van het cerebellum ten opzichte van de pedunculi pontis ontstaat eerst bij vruchten met eene lengte van 25 tot 30 c.M. (Verg. 15*c*, 16*b*, 17*a* en 19*c*). Bij een foetus van 29 c.M. (Fig. 17*a*) is de fossa lateralis reeds scherp begrensd, in den voorrand ervan eindigt de sulcus superior posterior (χ), in den spitsen hoek de sulcus horizontalis (*h*).

De inhoud dezer en der eerste mededeeling opent betreffende

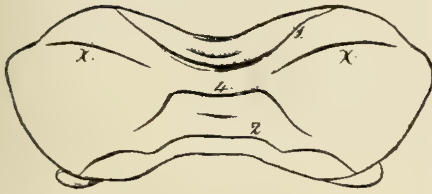


Fig. 11.



Fig. 14*b*.



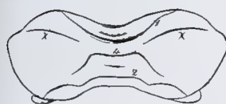
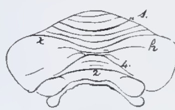

Fig. 11.


Fig. 12.


Fig. 13.

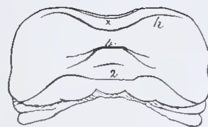

Fig. 14*a*


Fig. 14*b*.


Fig. 14*c*.


Fig 15*a*.


Fig 15*b*.


Fig. 15*c*.


Fig. 15*d*.


Fig. 16*a*


Fig. 16*b*.

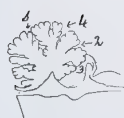
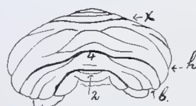

Fig. 16*c*.


Fig. 17*a*


Fig. 17*b*

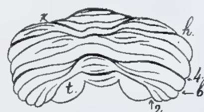
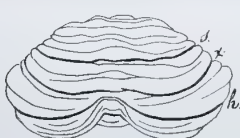
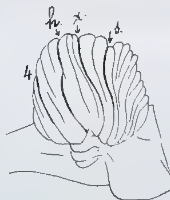
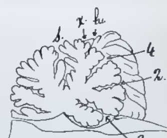

Fig 18.


Fig. 19*a*.


Fig. 19*b*.


Fig. 19*c*.


Fig. 19*d*.

het menschelijk cerebellum eenige morphogenetische gezichtspunten die in het onderstaande worden gereleveerd.

1°. In de groevenvorming van het cerebellum zijn twee stadiën te onderscheiden. In het eerste stadium ontwikkelen zich die groeven welke voor het zoogdiercerebellum in 't algemeen typisch zijn, en waardoor ontstaan een voorkwab, verdeeld in vier onderkwabjes, en een achterkwab in het mediaanvlak eveneens verdeeld in vier onderkwabjes. Deze groeven beginnen alle in de mediaanlijn. Daarnaast wordt nog een groeve aangelegd die aan den zijrand van het cerebellum begint en eene achterste zone van de zijdeelen naar voren begrenst. In het tweede stadium komt de voor het Primatencerebellum typische lobuliseering tot stand.

2°. Nadat de hoofdgroeven in het eerste stadium zijn aangelegd, geschiedt de verdere lobuliseering en lamelliseering in het tweede stadium stelselmatig op de volgende wijze. In den voorkwab ontstaan alle groeven in de mediaanlijn en groeien lateraalwaarts uit. In het gebied tusschen sulcus primarius en sulcus bipartiens ontstaan de voornaamste groeven evenzoo in de mediaanlijn om lateraalwaarts uit te groeien, tusschen] deze in echter ontstaan bovendien in 't midden der zijvlakken groeven, die tot de hemispheren beperkt blijven. Tusschen den sulcus bipartiens en den myelencephalen rand van het cerebellum beginnen de groeven aan den lateralen rand en groeien mediaalwaarts uit. Het groevensysteem van Pyramis, Uvula en Nodulus is een zelfstandig systeem dat geen verband verkrijgt met het systeem der aangrenzende hemispherendeelen. Men kan dus in het groevensysteem van het cerebellum uit een morphogenetisch oogpunt drie zonen onderscheiden. *Voorste zone*: alle groeven ontstaan in de mediaanlijn, bereiken de zijranden of eindigen op korter of langer afstand hiervan. Het systeem draagt in deze zone een *onparig* karakter. *Middelste zone*: de groeven ontstaan ten deele in de mediaanlijn, strekken zich van hier uit tot aan den zijrand van het cerebellum, ten deele ontstaan de groeven in 't midden der hemispheren en blijven op deze beperkt. Het systeem draagt in deze zone een *parig* karakter. *Achterste zone:* er ontstaan groeven in de mediaanlijn die tot een smalle mediale strook beperkt blijven, in de hemispheren ontwikkelt zich daarnaast een zelfstandig zijsysteem dat met het middelste niet in verbinding treedt. In deze zone draagt het systeem dus een *drieledig* karakter. Het Primatencerebellum is in vergelijking met dat der overige zoogdieren gekenmerkt door progressieve ontwikkeling der voorste en middelste zone en eene regressie der achterste zone.

3°. Nadat het eerste hierbovengenoemde ontwikkelingsstadium

doorloopen is, ontstaan in de schors spheren van zeer intensieve oppervlaktevergrooting naast zulke met minimale schorsexpansie. Rudimentair blijven dientengevolge: het meest naar voren (mesencephaalwaarts) gelegen onderkwabje van den Lobus anterior, dat tot Lingula zich ontwikkelt, voorts het Folium vermis dat in een jong ontwikkelingsstadium als een relatief breede lamelle aan de oppervlakte ligt, doch aan de oppervlakte-uitbreiding geen deel nemend, door het voorliggend en achtervolgend deel overgroeid wordt en in de diepte komt te liggen. Een derde rudimentair gedeelte is de Flocculus, die reeds zeer vroeg als zelfstandig hemispherendeel afgegrensd is doch zich uitermate weinig vergroot. Spheren van zeer intensieve oppervlaktevergrooting zijn 1° het gebied in de mediaanlijn onmiddellijk vóór en achter den Sulcus primarius gelegen. 2° de voorlip van den Sulcus praepyramidalis, waaruit het geheele Tuber valvulae ontstaat. 3° het schorsgebied gelegen in de hemispheren tusschen den Sulcus horizontalis en Sulcus praepyramidalis. Het is de zeer krachtige ontwikkeling van dit gebied waardoor het voornaamste verschil tusschen het cerebellum van den mensch en dat der Anthropoïden tot stand komt.

De sub 2 en 3 gereleveerde verschijnselen leiden tot de meening dat de cerebellairschors niet is een orgaan met een diffuus verbreide, overal gelijke functie doch een georganiseerd geheel met gelocaliseerde functies.

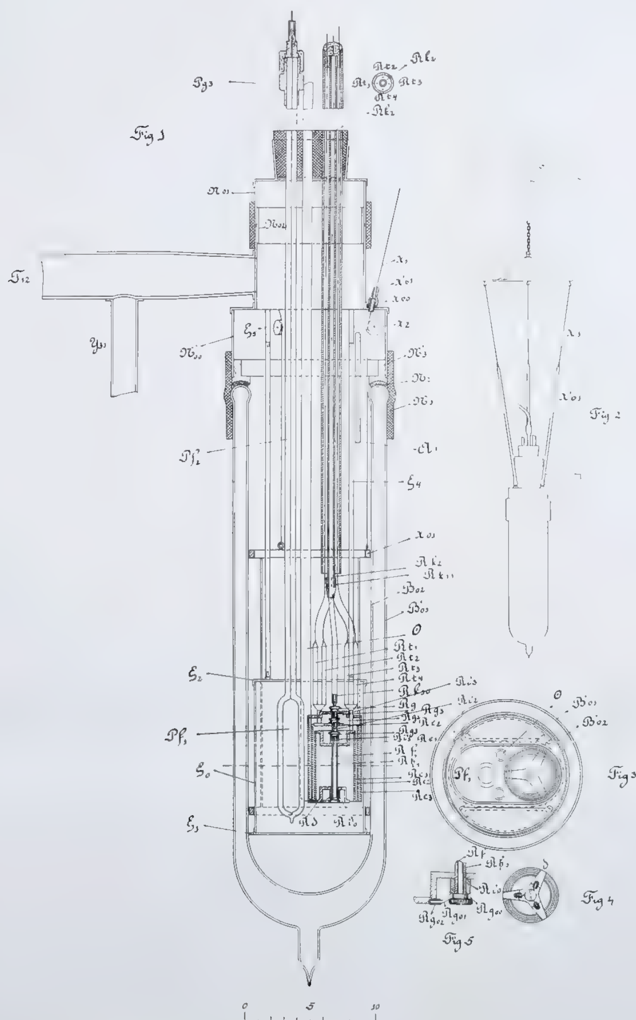
4°. Bij de ontogenese is — afgezien van het ontstaan der principale groeven in de beide hoofdkwabben — de voorkwab steeds in ontwikkeling ten opzichte van den achterkwab voor, de lamelliseering begint het laatst in het aan het Myelencephalon grenzend gedeelte van het cerebellum.

5°. In verband met het verschil in lamelliseeringswijze der drie sub 2 genoemde zonen, mist men in de voorste zone Sulci paramediani, in de middelste zone komen zij voor, doch eene direkte voortzetting van lamellen uit de hemispheren in die van het middenkwabje (Vermis) blijft niettemin bestaan, in de achterste zone vormen de Sulci paramediani eene volkomen scheiding tusschen de lamellen der hemispheren en die van het middenkwabje.

H. KAMERLINGH ONN

VIII. Cryost

H. KAMERLINGH ONNES. Methoden en hulpmiddelen in het gebruik bij het Cryogeen laboratorium.
VIII. Cryostaat met vloeibare zuurstof voor temperaturen beneden −210°.



Anatomie. — De Heer Bolk biedt eene mededeeling aan van den Heer A. J. P. v. d. Broek: *„Over het sympathisch zenuwstelsel der Monotremen"*.

(Mede aangeboden door den Heer T. Place).

De volgende beschrijving bevat de resultaten van een onderzoek naar den bouw van het sympathisch zenuwstelsel der Monotremen. Hiertoe had ik de beschikking over een vrouwelijk exemplaar van Echidna aculeata en een van Ornithorhynchus paradoxus.

In vele opzichten vertoonde het sympathisch zenuwstelsel van beide vormen punten van overeenkomst; in sommige opzichten bestonden niet onbelangrijke verschillen met de verhoudingen zooals we die bij de placentale zoogdieren aantreffen.

In het halsgedeelte van de grensstreng komt bij Echidna één, bij Ornithorhynchus een tweetal ganglïën voor.

Het ganglion cervicale van Echidna (Fig. 1. g. c.) is een vrij groot, ovaalvormig lichaampje, dicht boven de Arteria subclavia gelegen. Hierin treden de rami viscerales der Nervi cervicales *I*—*V*, deels met enkelvoudige, deels met dubbele takjes. De ramus visceralis van de eerste halszenuw verbindt zich met een zenuwstam, die uit den bovenrand van het ganglion te voorschijn komt en naar boven tot de schedelbasis te vervolgen is, waar hij in een klein foramen verdwijnt (Fig. 1. a.) Dicht onder de schedelbasis heeft hij een tweetal takjes afgegeven (Fig. 1. b.) die door den M. longus colli tot op de wervelkolom zijn te vervolgen; tevens is er een dunne ramus anastomoticus met den Nervus *X* en een met den ramus descendens hypoglossi (Fig. 1. c.).

Bij Ornithorhynchus is een klein gedeelte van het ganglion cervicale, dat als het versmeltingsprodukt van het ganglion cervicale supremum en medium der zoogdieren moet worden opgevat, afgesplitst en ligt nu, als een ganglion cervicale supremum (Fig. 2 g. c. s.) dicht onder de schedelbasis. Dit ganglion neemt den ramus visceralis van de eerste halszenuw op. Van de lateraalzijde dringt er een dikke tak uit den Nervus vagus in, terwijl recht daartegenover de Nervus laryngeus superior er uit te voorschijn komt (Fig. 2 l. s.). In deze zenuw is nog eene kleine aanzwelling voor zij zich in ramus internus en externus splitst. De rami viscerales der Nervi cervicales II—V verbinden zich met een ganglion (Fig. 2 g. c.) dat evenals bij Echidna dicht boven de Arteria subclavia ligt.

De verbinding van het ganglion cervicale met het ganglion stellatum komt bij Echidna door een tweetal strengen, die eene Ansa

Vieussenii vormen, tot stand: bij Ornithorhynchus vond ik slechts eene enkelvoudige verbinding, achter de Arteria subclavia omgaande. De achter de arterie verloopende verbindingsstreng wordt bij beide versterkt door de rami viscerales der Nervi cervicales VI en VII, terwijl die van den Nervus cervicalis VIII direkt zich met het ganglion stellatum verbindt.

Laatstgenoemd ganglion ontvangt tevens nog de rami viscerales van de nervi thoracales I en II (de laatste bij Echidna slechts ten deele). Uit het boven de Arteria subclavia gelegen ganglion gaan verbindingstakjes naar den Nervus recurrens vagi (n. r.) en rami cardiaci, die zich met gelijkvormige takjes uit den Nervus vagus naar het hart begeven. (Fig. 1 en 2 r. c.). Bij Echidna komt bovendien nog een ramus cardiacus uit de voorste streng der Ansa Vieussenii.

De halssympathicus van de Monotremen verschilt van dien van placentale zoogdieren behalve in de ligging en de samenstelling van het ganglion cervicale, waarop ik reeds wees, nog hierdoor, dat bij de Monotremen de rami viscerales der halszenuwen allen extravertebraal verloopen, m. a. w er bestaat geen Nervus vertebralis (cordon apophyso-vertrébral van Thébault [1]), zooals ze bij placentale zoogdieren steeds, in meerdere of mindere mate ontwikkeld, voorkomt.

Aangezien het ontstaan van een Nervus vertebralis misschien aan mechanische invloeden gedurende de ontwikkeling moet worden toegeschreven, is het van belang hier te wijzen op de bijzonderheid van de halswervels der Monotremen, bij welken eerst zeer laat eene versmelting van het ribrudiment met den halswervel tot stand komt. De rami viscerales van de eerste en tweede thorakale spinaalzenuw, verloopen naar het ganglion stellatum; de 3^e tot 12^e intercostaalzenuw zijn door zeer korte rami viscerales verbonden met den top van driehoekige, in de spatia intercostalia gelegen ganglië.

Bij Echidna is de grensstreng van het 7^e tot 11^e spatium intercostale in twee evenwijdige strengen gesplitst, een dunnere laterale en een dikkere mediale.

Van deze laatste gaat een zenuw kaudo-mediaalwaarts, die ik tot de aorta kon vervolgen.

De 9e en 10e thorakaalzenuw van Ornithorhynchus bezitten rami viscerales die, zich in tweeën deelend, naar twee opvolgende ganglië verloopen.

Bij beide dieren buigt de grensstreng ter plaatse van opneming

---

[1]) Thébault. V. Etude sur les rapports qui existent entre le système pneumogastrique et sympathique chez les Oiseaux.

Annales des Sciences naturelles. Série 8. Tome VI, pg. 1.

van den ramus visceralis van de 13ᵉ thorakaalzenuw mediaalwaarts en dringt voor de wervelkolom door het diaphragma.

Wil men dit deel van de grensstreng homologiseeren met den Nervus splanchnicus, dan dient er op gewezen dat in deze groep de Nervus splanchnicus de grensstreng in haar geheel is. De segmentaal kaudale grens van deze zenuw valt dus in het gebied van de 13ᵉ—14ᵉ thorakaalzenuw.

In het buikgedeelte treden enkele kleine verschillen tusschen Echidna en Ornithorhynchus op. Bij eerstgenoemden vorm splitst zich de grensstreng onder het diaphragma in twee zeer ongelijk dikke takken. De dikste van beide verloopt mediaalwaarts en verdwijnt in het corpus suprarenale (Fig. 1 g. s. r.) nadat hij enkele dunne takjes naar de nier heeft afgegeven. De tweede, veel dunnere tak verloopt kaudaalwaarts en vormt de voortzetting van de grensstreng. Hierin treedt eerst een takje, afkomstig van het sympathisch ganglion van de 14ᵉ thorakaalzenuw, daarna de rami viscerales van de opvolgende thorako-lumbaalzenuwen.

Bij Ornithorhynchus gaat de grensstreng onder het diaphragma over in een langgerekt ganglion.

Van de mediaalzijde hiervan verloopen een aantal draden naar het corpus suprarenale (Fig. 2 g. s. r.) en de nier (Fig. 2 n.). Met dit ganglion verbinden zich bovendien de rami viscerales van den Nervus thoracalis XVI en gedeeltelijk die van den Nervus thoracalis XVII. Bij den 15ᵉ thorakaalzenuw vond ik geen ramus visceralis.

Bij Echidna liggen op de grensstreng gescheiden gangliën daar waar de rami visceralis der 15ᵉ en 16ᵉ thorakaalzenuw zich met haar vereenigen.

Een ganglion splanchnicum (Arnold), dat bij zoogdieren voorkomt in het verloop van den Nervus splanchnicus major, bezitten de Monotremen niet. Dit ganglion ligt waarschijnlijk nog besloten in de massa van het corpus suprarenale; dit orgaan kunnen we bij deze dieren daarom ganglion suprarenale noemen.

Vervolgen we thans eerst de grensstreng in den buik verder. Deze ontvangt de rami visceralis der opvolgende zenuwen in vrij regelmatig gerangschikte gangliën, waarvan er soms twee tot een enkel zijn saamgevloeid (b.v. bij Ornithorhynchus die van den Nervus XVII en XVIII). Hier en daar vond ik verdubbeling van de rami viscerales, die dan boogvormig door den M. psoas verloopen.

Op grond van datgene, wat ik bij andere zoogdieren vond in het lumbaalgedeelte der grensstreng meen ik aan mechanischen invloed met name aan de ontwikkeling van de Processus transversi en van

den M. psoas het totstandkomen dier splitsing van de rami viscerales in meerdere strengen te moeten toeschrijven.

Eene splitsing van de rami viscerales in tweeën, gescheiden door de arterie, waarvan de eene tak witte, de tweede grijze vezels bevat geeft GASKELL [1]) aan van den Nervus thoracalis II tot den Nervus lumbalis II bij den mensch. Eene dergelijke splitsing van bedoelde rami viscerales kon ik bij de Monotremen niet konstateeren.

Kaudaalwaarts convergeeren de beide grensstrengen en staan in het staartgedeelte door meerdere dwarsanastomosen met elkaar in verbinding. Als dunne draden waren de einden der grensstrengen langs de Arteria caudalis vervolgbaar.

De meest kaudale tak uit de grensstreng naar de buikingewanden splitst zich bij Ornithorhynchus ter hoogte van de intredingsplaats van den ramus visceralis van den 18^{en} bij Echidna van den 19^{en} thorakolumbaalzenuw af. De kaudale grens der zenuwen voor de buikingewanden ligt dus bij de Monotremen lager dan bij den mensch, waar door BISHOP HARMAN [2]) in overeenstemming met GASKELL de ondergrens van deze zenuwen ter hoogte van de 15^{e} thorakolumbaalzenuw wordt aangegeven. In het kaudale gedeelte, ter hoogte der intreding van den ramus visceralis van den nervus sacralis en eerste kaudaalzenuw bij Ornithorhynchus; bij Echidna bij de verbinding van de rami viscerales van de 1^{e} tot 3^{e} kaudaalzenuw met de grensstreng, vond ik dunne anastomosen tusschen den sympathicus en den N. pudendus. De gangliënrijke plexus, die bij zoogdieren gevonden wordt ter zijde van het kaudale rectumeinde en het uro-genitaalkanaal, vond ik bij Monotremen slechts gering ontwikkeld.

Thans nog enkele opmerkingen over de vertakkingen in den buik.

Aan de mediaalzijde komen uit de bijnier twee groepen van zenuwvezels te voorschijn. (In de figuren is elk der beide groepen door één lijn voorgesteld). De bovenste dezer twee vezelgroepen begeeft zich naar de oorsprongsplaats van de arteria coeliaca + mesenterica superior (Fig. 1 en 2 a. c. m.) en gaat daar in den plexus coeliacus over, in welke bij Ornithorhynchus duidelijk twee dicht boven elkaar gelegen gangliën aanwezig zijn. In den plexus coeliacus komt tevens een tak uit den Nervus vagus.

De tweede groep van vezels verloopt naar een klein, ruitvormig ganglion, in 't peritoneum gelegen mediaal van de nier, dat ik ganglion renale zal noemen. Dit ganglion renale zendt enkele dunne

---

1) W. GASKELL. The sympathetic nervous system. Nature 1895.

2) N. BISHOP HARMAN. The caudal limit of the lumbar visceral efferent nerves in man.
Journal of Anat. and Physiol. Vol. 32 pg. 403.



Fig. 1. Grensstreng
takken van Echi

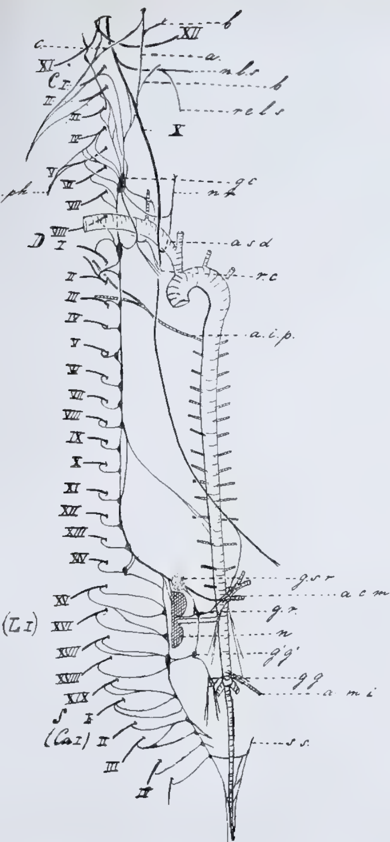


Fig. 1. Grensstreng van den sympathicus en hare voornaamste takken van Echidna aculeata ♀.

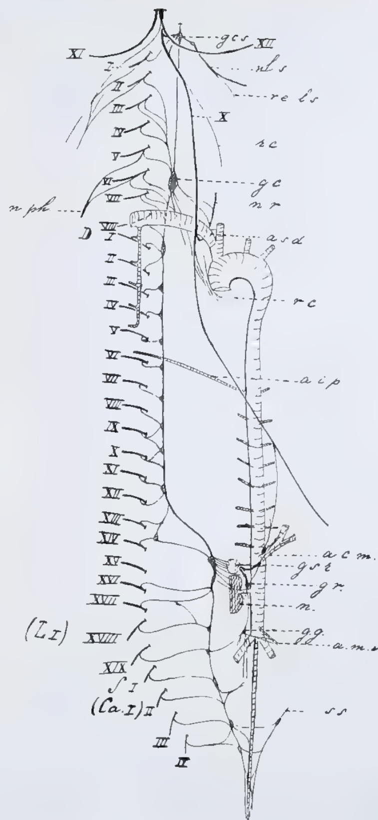


Fig. 2. Grensstreng van den sympathicus en hare voornaamste takken van Ornithorhynchus paradoxus ♀.

draadjes naar de nier, naar den plexus coeliacus (of omgekeerd) en zet zich aan zijn kaudale punt in een, evenwijdig aan de aorta verloopende streng voort. Deze eindigt bij Ornithorhynchus in een ganglion (Fig. 2 g. g.), dat tevens den reeds beschreven kaudalen grenstak voor de buikingewanden opneemt. Van dit ganglion uit verloopen de zenuwvezelen met de arteria mesenterica inferior, en stralen vezels uit in het peritoneum, die tot de blaas vervolgbaar zijn.

Bij Echidna vond ik in plaats van één, twee dicht boven elkaar gelegen gangliën (Fig. 1 g'. g'. en g. g.). In het bovenste dezer twee komt de kaudale grenstak uit de grensstreng, van het onderste ganglion uit stralen de vezels in dezelfde richting als ik voor Ornithorhynchus aangaf.

Vergelijken we Echidna en Ornithorhynchus ten slotte met elkaar, dan schijnt me laatstgenoemde iets meer met den toestand van placentale zoogdieren overeen te komen.

Ten eerste vind ik bij Ornithorhynchus een klein ganglion cervicale supremum, dat Echidna mist, ten tweede gaat de grensstreng in den buik niet direct over in 't corpus suprarenale, zooals dit bij Echidna 't geval is.

Verklaringen der figuren.

Fig. 1: Grensstreng van den sympathicus en hare voornaamste takken van Echidna aculeata ♀.

Fig. 2: Grensstreng van den sympathicus en hare voornaamste takken van Ornithorhynchus paradoxus ♀.

g. c. s.: ganglion cervicale supremum.

g. c.: ganglion cervicale.

n. l. s.: nervus laryngeus superior

r. e. n. l.: ramus externus nervi laryngeï sup.

r. c.: rami cardiaci.

n. r. nervus recurrens vagi.

n. ph. nervus phrenicus.

a. s. d.: arteria subclavia dextra (in verhouding tot de overige arteriën te groot geteekend).

a. i. p.: arteria intercostalis prima.

a. c. m.: arteria coeliaca + mesenterica superior.

g. s. r.: Corpus suprarenale.

n.: nier.

g. r: ganglion renale.

g. g.: ganglion bij de art. mesenterica inferior.

a. m. i.: Arteria mesenterica inferior.

s. s.: linker sympathicus.

Geologie. — De Heer MARTIN biedt aan eene voorloopige mededeeling van den Heer H. G. JONKER: „*Eenige opmerkingen over de geologische samenstelling en de wijze van ontstaan van den Hondsrug.*"

(Mede aangeboden door den Heer J. M. VAN BEMMELEN).

Reeds eenige jaren heb ik me bezig gehouden met het verzamelen van gegevens aangaande den bouw van den Hondsrug. Deze zijn nog verre van volledig en ook om andere redenen zal het me in den eersten tijd niet mogelijk zijn dat materiaal met de noodige zorg te bewerken. Ik zou dan ook geene aanleiding hebben gevonden thans reeds hierover te schrijven, indien niet enkele jaren geleden van de hand van Prof. EUG. DUBOIS te Haarlem een opstel over dit onderwerp was verschenen, waarin eene opvatting wordt verkondigd, die geheel afwijkt van de tot heden meestal gehuldigde beschouwingswijze. Waar zijne meeningen mij onjuist toeschijnen en toch — ik dank deze mededeeling aan Dr. J. LORIÉ — reeds eene zeer ongewenschte verspreiding hebben gevonden in een onlangs verschenen *voor de school bestemd* werkje[1]), acht ik het plicht reeds thans in een eenigszins uitvoerige kritiek uiteen te zetten, waarom ik mij met zijne opvattingen niet kan vereenigen.

EUG. DUBOIS: „*De geologische samenstelling en de wijze van ontstaan van den Hondsrug in Drenthe.* (*The geological structure of the Hondsrug in Drenthe and the origin of that ridge*)."

Kon. Akad. v. Wet., Versl. v. d. gew. Verg. d. Wis- en Nat. Afd. van 31 Mei en 28 Juni 1902; Dl. XI, 1, p. 43—50, 150—152. (Proceed. of the Sect. of Sc., Meeting of Juni 28, 1902; Vol. V, p. 93—103).

EUG. DUBOIS: „*La structure géologique et l'origine du Hondsrug dans la province de Drenthe.*"

Arch. néerl. d. Sc. exact. et natur., Sér. 2, T. VII, p. 484—496; 1902.

Zie verder ook:

J. LORIÉ: „*Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen*, V," p. 20—21.

Meded. omtr. d. geol. v. Nederland, verz. d. d. comm. v. h. geol. onderzoek, n⁰. 33.

Verh. d. Kon. Ak. v. Wet., 2e Sectie, dl. X, n⁰. 5; 1904.

---

[1]) Een door een leeraar samengesteld en voor zijne leerlingen gedrukt kort „Overzicht van de geologie van Nederland."

Eug. Dubois: „*Richting en uitgangspunt der diluviale ijsbeweging over ons land.* (*On the direction and the starting point of the diluvial ice motion over the Netherlands*)."

Kon. Ak. v. Wet., Versl. v. d. gew. Verg. d. Wis- en Nat. Afd. v. 28 Mei 1904; dl. XIII, 1, p. 44—45. (Proceed. of the Sect. of Sc., Meeting of May 28, 1904; Vol. VII, p. 40—41).

H. G. Jonker: „*Bijdragen tot de kennis der sedimentaire zwerfsteenen in Nederland.*
I. De Hondsrug in de provincie Groningen.
1. *Inleiding. Cambrische en ondersilurische zwerfsteenen.*"

Acad. Proefschrift, Groningen, 1904; Stelling XV.

Vooraf deze opmerking. Onder den *Hondsrug* verstaat men gewoonlijk een heuvelrug, die zich van Groningen tot Emmen ongeveer in Noordwest-Zuidoostelijke richting uitstrekt. Men moet echter niet meenen hier met een over die gansche uitgestrektheid samenhangenden heuvel, zij het dan ook van zeer geringe hoogte, te doen te hebben. Wie per rijwiel den tocht maakt van Groningen over Zuidlaren, Gieten, Gasselte, Borger, Odoorn naar Emmen, zal meermalen veel moeite hebben den heuvelrug weer te herkennen. Waar dus de samenhang tusschen de op vele plaatsen wèl duidelijke bodemverheffingen niet steeds waar te nemen is, en het onderzoek van verschillende dier deelen een groot verschil in samenstelling heeft doen kennen, daar ligt het voor de hand zeer voorzichtig te zijn met gevolgtrekkingen uit waarnemingen van een onderdeel getrokken. Moge het waarschijnlijk zijn, dat het ontstaan van den geheelen Hondsrug aan een enkelen factor is toe te schrijven, à priori is dit niet zeker en moet door vergelijking van het onderzoek der enkele deelen worden bewezen. Dubois nu heeft het zuidelijk deel van den Hondsrug onderzocht, ongeveer tusschen Buinen en Emmen, en op zijne waarnemingen aldaar beschouwingen doen berusten, die volgens hem, gelden voor den geheelen Hondsrug en zelfs voor het geheele gebied onzer Noordelijke provinciën. Te verwachten was, dat de schrijver dan ook de vroegere waarnemingen in het niet door hemzelven onderzochte gebied aan zijne nieuwe hypothese had getoetst. Dit is niet geschied; het wil mij voorkomen, dat, indien hij voldoende rekening had gehouden met vroegere onderzoekingen, in 't bijzonder met die van van Calker over den Groninger Hondsrug, zijne opvattingen stellig ten deele zouden zijn gewijzigd [1]).

In de eerste mededeeling — voor bijzonderheden verwijs ik naar

[1]) Het stuk vermeldt geen enkele bron. Het komt mij voor, dat het daardoor voor den niet volkomen deskundigen lezer moeilijk wordt zich een oordeel te vormen.

den Nederlandschen tekst, waarop ook de in het vervolg aangehaalde bladzijden betrekking hebben — betoogt de schrijver, dat de kern van den Hondsrug in Zuid-Drente bestaat uit Rijndiluvium, waarover het glaciaaldiluvium vrij gelijkmatig is neergelegd; *op den rug zelf* in den vorm van een meestal minder dan 1 M. dikke laag *blokzand*, *aan de zijden* vaak als meer of minder dikke banken *blokleem*. Deze, vrij plaatselijke, waarnemingen geven hem aanleiding tot de hypothese, volgens welke het geheele landijs niet in eene richting ongeveer loodrecht op den Hondsrug ons land zou hebben bereikt, doch in tegenstelling daarmee *in de lengterichting* van den Hondsrug over onze Noordelijke provinciën zou zijn gevloeid. In overeenstemming daarmee was de onderlinge verschuivingsrichting van de deelen van een gespleten kwartsietblok, door DUBOIS waargenomen.

Dat is alles. Om misverstand te voorkomen, wil ik nog even letterlijk aanhalen (p. 49):

„De ligging van den opgerezen zandrug midden tusschen blokleem doet tevens onderstellen, dat de richting van de ijsbeweging niet, zooals gewoonlijk wel wordt aangenomen, een Noordoost—Zuidwestelijke of Noord—Zuidelijke [1]) was, maar eene volgens de as van den Hondsrug van het Noordwesten naar het Zuidoosten. Daarmede is nu de uit het verschoven kwartsietblok afgeleide en mij aanvankelijk paradox voorkomende bewegingsrichting in goede overeenstemming."

Na het mededeelen dezer hypothese tracht de schrijver zijne waarnemingen meer in 't bijzonder daardoor te verklaren. Ik behoef daarop niet in te gaan. Alleen zij nog even vermeld, dat hij zijne hypothetische bewegingsrichting tracht te steunen door een nieuwe onderstelling aangaande de mogelijkheid van het terugdringen van den Scandinavischen ijsstroom door den van Schotland komenden, in de volgende woorden, p. 49—50:

„Dat, niettegenstaande het overwegend of uitsluitend voorkomen van Zweedsche, althans Scandinavische [2]) gesteenten in de grondmoraine onzer Noordoostelijke provinciën, deze toch in Noordwest-Zuid-Oostelijke richting bij ons kunnen zijn aangekomen, is thans minder bevreemdend, nu men weet, dat door den vorm van het Oostzeebekken en ook door het samentreffen met andere ijsstroomen herhaaldelijk de richting van ijsstroomen, die op Noord-Duitschland

---

[1]) Het is mij niet bekend, door wien het diluvium onzer Noordelijke provinciën aan een Noord—Zuid gerichten ijsstroom wordt toegeschreven.

[2]) Deze toevoeging wekt weer het vermoeden, dat de schrijver ook nog aan *Noorwegen* denkt als oorsprongsgebied. Ook is het meerendeel der gesteenten in de grondmoraine *van den Hondsrug* minder van *Zweedschen*, dan wel van *baltischen* oorsprong. Daarover straks meer.

uitliepen, zeer belangrijk is gewijzigd geworden. Dergelijke factoren kunnen den uit Zweden *aanvankelijk naar het Zuidwesten* [1]) gerichten ijsstroom, welke ten slotte ons land bereiken zou, na over Denemarken in het Noordzeebekken gekomen te zijn, vandaar naar het Zuidoosten hebben doen afwijken. Men weet niet, hoever de uit het Zuiden van Schotland en het Noorden van Engeland in de laatstbedoelde richting afdalende ijsstroom in de Noordzee is voortgedrongen; het zou zeer wel mogelijk zijn, dat hij als een zeer machtige ijsstroom den uit Zweden komenden in de Noordzee ontmoet en hem dan naar het Zuidoosten in de richting van Friesland, Groningen en Drenthe teruggedrongen heeft.”

Ik wensch nu eerst aan te toonen, dat het glaciale dek van den Hondsrug in Dubois' zin niet bestaat. Daartoe is het voldoende op te merken, dat op verschillende der *hoogste* punten van den Hondsrug keileem voorkomt.

1°. Dubois zelf heeft trouwens in zijn tweede mededeeling, waarin talrijke waarnemingen over het voorkomen van leem in Zuid-Drente zijn opgesomd, deze grondsoort ook aangetroffen op verschillende plaatsen in den Hondsrug tusschen Buinen en Exlo, wel is waar zeer nabij den oostelijken rand, doch op de hoogste punten van den Hondsrug (p. 151) [2]). Bij een onlangs door mij ingesteld onderzoek van genoemd baanvak van den N. O. L. S. is mij dit ook gebleken.

2°. Verder komt keileem voor op het hoogste punt van den Hondsrug bij Gasselte. Daar doorsnijdt de N. O. L. S. den bodem tot eene diepte van ongeveer 5 M. en juist waar tegenwoordig een brug over de baan ligt (vrijwel het hoogste punt van den omtrek) bevindt zich onder een dunne zandige humuslaag een 2 M. dikke leemlaag met steenen.

3°. Nog wil ik even melding maken van eene leemgroeve bij Zuidlaren, ongeveer 1$^{3}/_{4}$ K. M. buiten het dorp, een 300 M. ten N. van den weg Zuidlaren—Vries. Ofschoon daar het heuvelige karakter van den Hondsrug minder goed te herkennen is, is toch duidelijk te zien, dat genoemde plek tot de hoogste der omgeving behoort. De leemlaag is daar 3 M. dik.

---

[1]) De cursiveering is van mij.

[2]) Toch is dit voor den schrijver geen reden zijne hypothese te laten vallen. Wel zegt hij, p. 151: „Het ontstaan van den Hondsrug naar de in de vorige mededeeling aangeduide hypothese kan aldus slechts met deze westelijke strook blokleem in verband worden gebracht”, doch verder handhaaft hij, ook blijkens zijn antwoord op de in den beginne aangehaalde kritiek van Lorié, de eens uitgesproken meening.

4°. Ten slotte wil ik even herinneren aan de verhoudingen in en ten Z. van Groningen. Hoewel de Hondsrug daar onbeduidend is, is hij toch zeer karakteristiek van vorm. Welnu, daar komt op talrijke plaatsen, dikwijls op de hoogste punten, keileem voor; aan de randen, in 't algemeen, meer zand.

Ik ben *niet* van meening, dat uit deze vrij regelmatig over den Hondsrug verspreide waarnemingen reeds volgt, dat keileem, geheel in tegenstelling met Dubois' meening, juist voornamelijk of wel alleen op de hoogste punten voorkomt. Daarvoor is een zeer nauwkeurig en uitvoerig onderzoek noodig. Intusschen wil ik toch even herinneren aan een te dien opzichte reeds uitgesproken meening in het „Rapport, uitgebracht door het Dagelijksch Bestuur der Nederlandsche Heidemaatschappij aan de Provinciale Staten van Drenthe omtrent een onderzoek naar den aard der woeste gronden in die Provincie" [1]), waar op p. 16—17 o. a. is te lezen: „Het roode leem komt in 't bijzonder voor op den Hondsrug en wel vooral op de hoogste gedeelten".

Daarentegen meen ik toch *wel* te mogen zeggen, dat uit het boven aangehaalde afdoende blijkt, dat een scheiding in blokzand op den rug zelf en blokleem slechts langs de randen, in werkelijkheid niet voorhanden is.

Ook heeft de schrijver, naar mijne meening, niet voldoende bewezen, dat het blokzand der hoogten in Zuid-Drente niet door uitspoeling van keileem kan zijn ontstaan. Hij noemt daarvoor de volgende gronden:

1°. „Biedt die harde bodemsoort zeer veel weerstand aan erodeerende agentien. Dat blijkt o. a. daaruit, dat zij aan het Roode Klif, het Mirdumer Klif, de Voorst meer of minder in zee uitstekende steile deelen van de kust vormt, in Urk en Wieringen zelfs eilandvormig is bewaard gebleven."

Dit is natuurlijk niet te ontkennen, al zou over het verschil in werking van zijwaarts of normaal werkende erosiekrachten nog wel iets te zeggen zijn. Maar bovendien laat zich hiertegen aanvoeren, dat de keileem der grondmoraine dan toch op veel talrijker plaatsen, hoe dat dan ook gebeurd mag zijn, geheel of ten deele verdwenen is. Ook laten zich allerlei tusschenstadiën tusschen oorspronkelijke keileem (zoo oorspronkelijk als wij hem ten minste kennen) en geheel uitgespoelde keileem waarnemen. In Drente b.v. is toch bijna overal de keileem zoover uitgespoeld, dat alle kalksteen eruit verdwenen is. Gaat men na, welke belangrijke hoeveelheden gesteente op die wijze zijn verloren gegaan, dan is toch de sterke invloed van dus-

[1]) Tijdschr. d. Ned. Heidemaatsch., Jg. XII, 1900.

danige oplossing en uitspoeling niet te ontkennen. Op andere plaatsen daarentegen vindt men de kalk bewaard, doch bijna alle fijnere deelen der leem weggespoeld, zoodat de steenen in meer of minder leemhoudend zand liggen (dat trouwens op allerlei wijzen met meer of minder onaangetaste keileem kan afwisselen). Ik noem deze voorbeelden om aan te toonen, dat een algemeen beroep op het weerstandsvermogen der keileem tegen erodeerende agentien in dit bijzonder geval weinig waarde heeft.

2°. Uit zijne waarnemingen heeft DUBOIS berekend, dat ongeveer $^1/_{25}$ van het volume der keizandlaag uit steen heeft bestaan en daar in die streek de keileem bijzonder arm aan steenen is, zou daarvoor een blokleem van enorme dikte moeten zijn uitgespoeld.

Ik heb deze berekening niet herhaald, doch wil daartegen opmerken, dat ik meermalen heb opgemerkt, dat het — trouwens plaatselijk zeer sterk uiteenloopend — gehalte aan steenen in de keileem naar boven toe *zeer sterk stijgt*. De benoodigde dikte zou daardoor zeer afnemen en waar wij zoo weinig omtrent de oorspronkelijke dikte der grondmoraine weten, schijnt mij die redeneering niet afdoende.

3°. „Het blokzand bevat zéer weinig vuursteen, het keileem overal zeer veel. Vuursteen is algemeen daarin de meest voorkomende steensoort (Odoorn, Zwinderen, Nieuw-Amsterdam, Mirdumer Klif, Nicolaasga, Steenwijkerwold, Wieringen, enz.)."

Vooreerst de opmerking, dat de hier genoemde, buiten den Hondsrug gelegen plaatsen liever buiten beschouwing moeten blijven. Voor den Hondsrug is de uitspraak, dat vuursteen in keileem het meest voorkomend gesteente is, in hare algemeenheid beslist onjuist. In leem van den Groninger Hondsrug behoort vuursteen tot de zeldzaamheden. Om een voorbeeld te noemen: bij een in den tuin van „Klein-Zwitserland" bij Harendermolen gegraven kuil (de bodem bestaat daar voornamelijk uit leemhoudend zand, doch met zeer veel kalksteen) van ongeveer $2^1/_2$ M. diepte en 3 M. diameter kwam onder zeker enkele duizenden zwerfsteenen geen enkele vuursteen voor! Dit is, iets minder streng genomen, daar algemeen het geval. In den Drentschen Hondsrug heb ik in verschillende leemgroeven wel wat meer vuursteen gevonden, doch nooit overheerschend. Daar komt bij, dat door de verdwijning van den kalksteen het gehalte ook het dubbele wordt. In dit opzicht wijkt juist de Hondsrug zéer af van sommige andere plekken van ons glaciaal diluvium en dit m. i. zéer merkwaardige verschijnsel zal later afdoende moeten worden verklaard. Om ook in tegenovergestelden zin een paar waarnemingen te noemen buiten den Hondsrug: het blokzand bv. bij Roden is uiterst rijk aan vuursteen, eveneens bij Steenbergen, enz.

Deze vuursteen bewijst dus niets.

4°. „Ook de diepste en klaarblijkelijk *niet* uitgespoelde deelen van het blokzand, die onmiddellijk op het Rijnzand rusten, zijn in den regel arm aan leem”.

Ik weet niet, hoe Dubois het niet-uitgespoelde karakter vaststelt. Toch mag ik even herinneren aan het verdwenen kalkgehalte en aan de talrijke, soms armdikke bruine aders, die juist het meest onder het keizand in het witte rivierdiluvium voorkomen en volgens den schrijver zelf van de bovenlaag afkomstig zijn (p. 44).

5°. „Blokleem en blokzand komen gezamenlijk voor of alleen het laatste, zonder dat zulks aan het bodemrelief te bespeuren is.”

Ik zou dit niet willen onderschrijven. Mijn onderzoek heeft nog niet tot eene gevestigde meening geleid, doch op sommige plaatsen kan ik zeer bepaald aan het relief onderscheiden, of wij op blokzand dan wel op leem staan. Ik noem als voorbeeld den reeds genoemden heuvel bij Gasselte, die ongeveer in de lengterichting van den Hondsrug is doorsneden. Op den top hebben wij daar een dikke leemlaag, die naar de randen overgaat in een dunnere, op de diepste plekken geheel uit blokzand bestaande laag. Intusschen zijn meerdere waarnemingen in deze richting natuurlijk streng noodig, alvorens deze regel in algemeene formuleering is op te stellen.

Alles samenvattende, ben ik van meening, dat uit de 5 genoemde redenen niet volgt, dat het keizand geen uitspoelingsproduct der leem kan zijn. M. i. heeft de schrijver juist de beide wegen, waarlangs dit vraagstuk misschien opgelost kan worden, niet ingeslagen : 1°. de vergelijkende mechanische analyse van blokleem en blokzand; 2°. de bestudeering van de algemeene petrographische natuur en de oppervlakteverschijnselen der ingesloten steenen. Daarover worden geene mededeelingen gedaan, terwijl het mij toeschijnt, dat alleen daardoor *misschien* bewezen zou kunnen worden, of dat blokzand als binnenmoraine en niet als uitgespoelde grondmoraine zal moeten worden opgevat.

Dit alles samengenomen, levert het voldoende bewijs, dat de oppervlakkige bouw van den Hondsrug niet met Dubois’ opvatting overeenkomt. De uit die opvatting afgeleide bewegingsrichting van het landijs heeft daardoor geen reden van bestaan meer. Afgezien van het kwartsietblok, waarover ik weinig heb te zeggen. Eén dergelijke waarneming heeft, naar mijne meening, slechts een zeer geringe waarde ; een niet te klein aantal zou natuurlijk van groot belang zijn.

Wat trouwens de mogelijkheid eener richtings-afwijking van den Scandinavischen ijsstroom door den van Schotland uitgaanden betreft, wil ik nog even het volgende in ’t midden brengen :

Niet zonder eenige verwondering heb ik bemerkt, dat Dubois den ijsstroom uit Zweden aanvankelijk naar het Zuid-*westen* laat vloeien en over Denemarken ons land laat bereiken. Een van de voornaamste uitkomsten van de zwerfsteenonderzoekingen van K. Martin, van Calker en Schroeder van der Kolk is toch wel, dat de ijsstroom, die het glaciaal diluvium in Noord-Nederland heeft doen ontstaan, een *baltische* is geweest. Daardoor is mij de opvatting van den schrijver niet verklaarbaar, te meer daar mijne eigen onderzoekingen der laatste jaren, in het bijzonder voor den Groninger Hondsrug, deze uitkomst volkomen hebben bevestigd. Hoewel het onderzoek der diluviale zwerfsteenen van Groningen zeker nog een of twee jaren zal vorderen, ben ik toch reeds zoover, dat ik over de voorloopige uitkomsten mijner studie reeds een en ander heb meegedeeld op het onlangs gehouden 10de Natuur- en Geneeskundig Congres in Arnhem. Daarvoor verwijs ik naar de Handelingen, die wel spoedig zullen verschijnen en vermeld hier alleen, dat de ijsstroom, welke het Groninger diluvium heeft geschapen, ergens in Noord-Zweden een aanvang nam, naar het Zuiden of Zuid-*Oosten* door de Bottnische Golf over de Ålands-eilanden is gevloeid en verder tusschen Oesel en Gotland door, ongeveer in de lengterichting der Oostzee, ons land heeft bereikt. Of deze voor Groningen meer in 't bijzonder afgeleide stroomrichting ook voor alle andere deelen van den Hondsrug geldt, wil ik niet beweren. Dit zal nader moeten worden onderzocht. Toch valt het *algemeen-baltische* karakter van den ijsstroom voor den Hondsrug niet te ontkennen. Een dergelijke ijsstroom nu zou verondersteld moeten worden door den van Schotland komenden ongeveer 90° afgeweken te zijn. Misschien zal na deze toelichting ook Dubois die onderstelling laten varen. Anders zou ik er op willen wijzen, dat, indien men uit de richtingen dier ijsstroomen en die van den Hondsrug het als uitvloeisel dier terugdringing ontstaande parallelogram samenstelt, daaruit blijkt, dat voor een dergelijke afwijking aan den Schotschen stroom eene kracht moet worden toegeschreven, *veel grooter* dan die van den baltischen stroom, eene uitkomst, die met de werkelijkheid volkomen strijdt. Juist het Scandinavische ijs heeft het Schotsche verdrongen, getuige de talrijke Noorsche zwerfsteenen aan Engeland's oostkust, en niet omgekeerd. Van Engelsche erratica heeft men in Nederland nog nooit iets gehoord. Mocht ik die dezen zomer op Texel vinden, dan hoop ik dit dadelijk mee te deelen. Tot zoolang is deze onderstelling door niets gesteund en heeft alles tegen zich.

In het voorgaande heb ik eene poging gedaan de door Dubois

ondersteld afwijkende stroomrichting van het landijs te weerleggen. Dit schijnt mij allereerst noodig, omdat voor het geval deze opvatting juist ware, een groot aantal onderzoekingen over ons „Skandinaafsch diluvium" op losse schroeven zouden komen te staan en wij wel terstond met eene herziening zouden mogen beginnen. Gelukkig is daarvoor thans geen reden.

Wat den overigen inhoud van het besproken opstel aangaat, wil ik even opmerken, dat ik ook bezwaar heb den Hondsrug *in zijn geheel*, zonder meer, als eindmoraine op te vatten. Het zou mij thans te ver voeren na te gaan hoe en met welk recht deze naam zich langzamerhand heeft ingeburgerd. Ik zal dat later eenigszins uitvoerig uiteenzetten.

Ten slotte nog een enkele opmerking. Dat de kern van den Hondsrug in Zuid-Drente van fluviatielen aard is, is juist. Toch mag gevraagd worden of nu terstond daarop het blokzand, om daarbij maar te blijven, rust en van de gewoonlijk als gelaagd gemengd- en gelaagd glaciaal diluvium bekend staande vormingen daar niets is waar te nemen. Dit zou toch zeer opvallend zijn en inderdaad is dit ook niet altijd het geval, ofschoon ik bekennen moet in het besproken terrein, slechts met veel moeite eenige profielen te hebben gevonden waaraan eenigszins scherpe grenzen zijn waar te nemen. Ik moet deze bespreking echter uitstellen tot later. Hier heb ik slechts zooveel van mijn eigen waarnemingen vermeld als bepaald noodig was; bij eene volledige behandeling daarvan hoop ik later gelegenheid te hebben ook op de wijze van ontstaan van den Hondsrug meer in 't bijzonder in te gaan.

Groningen, Mineral.-Geolog. Instituut, 6 Juni 1905.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Med. N°. 94^{d} uit het Natuurkundig laboratorium te Leiden: „*Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het cryogeen laboratorium.* VIII. *Cryostaat met vloeibare zuurstof voor temperaturen beneden* — 210°."

In Med. N°. 83 IV (Dec. '02 en Febr. '03) werd beschreven hoe met behulp van vloeibare stikstof standvastige temperaturen tusschen — 195° en — 210° (in ronde getallen) in een mijner cryostaten onderhouden werden. Terwijl tusschen — 180° en 195° (in ronde getallen) zuurstof de aangewezen vloeistof voor cryostaten is, heeft tusschen — 195° en het vriespunt van stikstof deze laatste stof het voordeel, dat de dampspanning verscheidene malen grooter dan die

van zuurstof is, en dat hetgeen bij een zelfde toegevoerde warmte verdampt, door een vacuumpomp van veel geringer vermogen kan worden opgenomen. Moet men verder bij het verdampen gebruik maken van dezelfde vacuumpomp, die ook voor chloormethyl of ethyleen dient, zoo levert dit bij stikstof veel minder bezwaar op dan bij zuurstof. Dit alles deed in der tijd voor temperaturen beneden — 195° aan stikstof de voorkeur geven. Voor temperaturen beneden het vriespunt van stikstof is men echter gedwongen tot zuurstof terug te keeren. Ofschoon het volume gas, dat verplaatst moet worden om gebruik te kunnen maken van den in de vorige Meded. beschreven cryostaat, dan zeer groot wordt, kan het toch bij — 217° nog door een vacuumpomp van 360 M^3 verplaatsingsvermogen per uur, een BURCKHARDT-WEISS ingericht als in Med. N°. 83 V beschreven, beheerscht worden. Voor dit doel kon gelukkig een duplicaatpomp in werking worden gebracht. Niet alleen blijft daardoor de BURCKHARDT-WEISS van de chloormethyl circulatie (§Med. N°. 87 Juni '03) vrij, maar ook is er thans weinig aanleiding meer om van stikstof gebruik te maken voor temperaturen tusschen — 195° en — 210°. Met denzelfden cryostaat met zuurstof kan men de temperaturen van — 180° tot — 217° doorloopen. En daarbij veroorlooft de inrichting van den cryostaat de temperatuur tot op 0°.01 à 0°.02 standvastig te houden.

Op bijgaande Plaat fig. 2, 3 is een cryostaat afgebeeld, die voor metingen bij deze lage temperaturen gebruikt is en die slechts in een paar ondergeschikte punten van die van de laatste Mededeeling (94*c* Mei '05) verschilt; (dezelfde letters duiden dezelfde deelen aan). De draadjes met welke de kleproerder op en neer bewogen wordt, zijn bij dezen cryostaat niet over twee katrolletjes χ_2 geslagen, waardoor verkregen werd, dat zij buiten den toestel evenwijdig liepen, doch zij komen over een enkel katrolletje χ_2' onderling hellende naar buiten (verg. fig. 3). Slijtage en wrijving zijn daardoor verminderd. In de caoutchouc buisjes, door welke deze draadjes loopen, zijn op afstanden van 8 m.m. spiraaltjes, 3 m.m. hoog bij 3 m.m. diameter, ingebracht, waardoor het samendrukken der buisjes, wanneer de cryostaat op verlaagden druk gebracht wordt, vermeden wordt. De buis T_{12} is wijder genomen en moest derhalve (om verder den bestaanden toestel te kunnen gebruiken) met een platte monding in N_{02}' overgaan.

Fig. 1 stelt voor de bepaling van isothermen van waterstof met behulp van de piëzometers van Med. N° 69, 78, 84 (§ 19) (verzamelletter P) in dezen cryostaat. De temperatuurmeting (verg. Med. N° 83, III) geschiedt met een thermoelement (Med. N° 89), de temperatuurregeling naar de aanwijzingen van den weerstandsthermometer R (fig. 4 geeft

het beneden aanzicht daarvan). Als bij het in Med. N° 93 Juni '04 gegeven model (de aan de verzamelletter R toegevoegde letters hebben dezelfde beteekenis als in Med. N°. 93, VIII, § 2) bestaat deze uit naakte platinadraden gewonden op twee glazen cylinders en uit een beschermingscylinder. De verbeteringen, waarvan reeds in § 1 van de vorige Mededeeling sprake was, bestaan hierin, dat in plaats van de micablaadjes i_0, i_1, i_2, i_3 (bij gewijzigden vorm van de steunribben) glazen buisjes i_0', i_1', i_2', i_3' (in de figuur dus $R_{i_0'}$ enz.) zijn aangebracht welke kortsluiting tusschen de verschillende deelen van den weerstand beter voorkomen. Verder verhinderen bij de nieuwe constructie stiftjes g_{01} (zie fig. 4), die met glazen buisjes g_{02} omhuld, in de holten g_{03} passen, (verg, fig. 5 op tweemaal grootere schaal) dat bij het in elkaar zetten de cylinders en steunribben ten opzichte van elkaar draaien, waardoor de draadjes bij de soldeerplaatsen af zouden breken. En eindelijk gaat, om te voorkomen, dat ten gevolge van afkoeling door warmtegeleiding waterdamp op de plaats van uittreding der draden t_1, t_2, t_3, t_4 neerslaat, het bovendeel van de steunstaaf k in glas over. Bij k_{11} is daartoe aan k_{10} met hardsoldeer het kapje k_{11} bevestigd waarin de glazen steunbuis k_2 volgens het procédé van CAILLETET (verg. laatstelijk Med. N° 94b) is gesoldeerd.

De verbinding van den cryostaat met de hulptoestellen komt in beginsel overeen met die van Med. N° 83, (in 't bijzonder Pl. IV en VI) waarheen ik voor meer bijzonderheden verwijs. De thans afgebeelde cryostaat vervangt Cr, op Pl. IV. Op de plaats van Exh' Pl. IV werd aan de vacuumpomp gezogen door eene kleinere van 20 M^3 verplaatsing per uur. Deze perst de zuurstof bij normalen druk door eene natronoplossing, om de uit de vacuumpompen meegevoerde olie terug te houden. Deze kleine vacuumpomp vervangt tevens AC van Pl. IV (de leiding Exh' mondt daarin dus bij V_{34}, de buis met natronoplossing vervangt D_1, op Pl. IV). De zuurstof kan na het borrelen door de natronoplossing zonder gevaar voor ontploffing worden samengeperst door een BROTHERHOOD-compressor, ingericht als beschreven in Med. N° 57, Sept. '99 en gesmeerd met glycerine (verg. Med. N° 83. IV). Deze vervangt dus HgC op Pl. IV van N° 83.

De toevoer van vloeibare zuurstof wordt soms verkregen door onmiddellijk vloeibare zuurstof uit een vacuumglas in den cryostaat over te hevelen. Gewoonlijk wordt echter uitgegaan van samengeperste zuurstof en wel, daar er meestal een ruime voorraad van cylinders met samengeperste zuurstof is, van zuurstof uit een ander reservoir dan waarin de afgezogen zuurstof gecomprimeerd wordt, (de verbinding RN-D_1 van Plaat IV Med. N°. 83 bestaat dan niet). De

zuurstof wordt vloeibaar in een koelslang, die in vloeibare lucht gedompeld is, (de stikstof in *CS* van Pl. IV Med. N°. 83 is dus vervangen door zuurstof, de zuurstof door lucht) en gaat vandaar door *a* (zie bijgaande Plaat) naar den cryostaat.

Wat het standvastig houden van de temperatuur betreft, behoeft van het in Med. N°. 83 behandelde slechts in zoover afgeweken te worden, dat bij hooge vacua de oliemanometer buiten dienst gesteld wordt en met de kraan Y_{37} (Med. N°. 83) uitsluitend afgaande op seinen volgens de aflezing van den weerstandsthermometer geregeld wordt. De bepaling van de gemiddelde temperatuur geschiedt geheel als in Med. N°. 83 aangegeven.

De beschreven cryostaat kon vrij eenvoudig zijn, omdat daarbij een vacuumglas van groote afmetingen gebruikt werd. Hoe voortreffelijk een vacuumglas overigens echter ook is, men loopt nog altijd gevaar, dat het onverwacht springt en daarbij de meettoestellen beschadigt. Inderdaad werd op deze wijze aan eene der serien van metingen een einde gemaakt. Heeft men dus meettoestellen aan welke men groote waarde hecht, bijv. omdat er reeds vele andere metingen mede verricht zijn, zoo zal men, om ze in baden van standvastige gelijkmatige temperaturen beneden — 210° te brengen, liever gebruik maken van den in Med. n°. 83 III beschreven cryostaat, die wel is waar veel samengestelder dan de nu beschrevene is, doch waarbij vacuumglazen niet noodig zijn, en zal men in dezen, eveneens met de bovenvermelde groote vacuumpomp, zuurstof onder zeer lagen druk verdampen.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Med. No. 94e uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: „*Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het cryogeen laboratorium. IX. Het zuiveren van gassen door afkoeling gepaard met samendrukking, in 't bijzonder het bereiden van zuivere waterstof.*"

§ 1. Het afscheiden van minder vluchtige bestanddeelen uit een gasmengsel door afkoeling met vloeibare lucht behoort reeds tot de gewone bewerkingen in de laboratoria. Op vrij groote schaal wordt het te Leiden toegepast om ethyleen zuiver terug te winnen, wanneer het met lucht vermengd is geworden. Bij de proeven komt het herhaaldelijk voor dat ethyleen met lucht verontreinigd wordt; ook wordt van tijd tot tijd, wanneer in den ethyleencyclus van het cascadeproces de condensatiedruk van het ethyleen oploopt, het gas, dat overblijft nadat het grootste deel van het in den cyclus aan-

wezige gas is vloeibaar geworden, afgeblazen en door zuiver ethyleen vervangen, ten einde den condensatiedruk weder op het gewone bedrag te brengen. Al dergelijke mengsels en resten met een meer of minder groot gehalte aan ethyleen worden wegens de kostbaarheid van dit gas in een grooten gashouder verzameld. Uit het opgevangen gas wordt dan later het ethyleen in een door vloeibare lucht afgekoeld vat uitgevroren.

Door afkoeling bij normalen druk kan men uit een mengsel van gasvormige stoffen, die in vluchtigheid zeer veel verschillen, het minst vluchtige bestanddeel voor een goed deel afscheiden, wanneer men tot temperaturen afdaalt, die schoon nog boven het kookpunt van de eene liggende, toch ver beneden dat van de andere stof gaan. De graad van verontreiniging van het overblijvende gas wordt daarbij vrij wel bepaald door de dampspanning van het minder vluchtige bestanddeel bij de temperatuur van afkoeling. Veel volkomener geschiedt de afscheiding wanneer men ook samenpersing te hulp kan nemen, gelijk bijv. het geval is, wanneer het gas, dat men wenscht te zuiveren bij de temperatuur, tot welke men kan afkoelen, nog boven zijne kritische temperatuur is.

Als men den druk niet te hoog neemt mag men ruw weg aannemen, dat de graad van zuiverheid die men door langdurige afkoeling bereiken kan, bij dezelfde temperatuur van afkoeling recht evenredig is aan den druk, tot welken men samenperst. Bij stroomen door een afgekoelde buis komen andere factoren in aanmerking, doch ook dan geeft samenpersing een belangrijk voordeel.

Ik heb daarvan partij getrokken om de volgens Med. N°. 27, Mei '96, bereide electrolytische waterstof, die voor piëzometers en thermometers gebruikt wordt, toen het bleek, dat soms niettegenstaande het doorloopen van droogbuizen met phosphorpentoxyde nog sporen H_2O in het gas voorkwamen, een laatste afdoende zuivering te doen ondergaan, door de waterstof sterk samengeperst in vloeibare lucht af te koelen.

Een dergelijke methode is aan te bevelen om bijv. helium van bijgemengd neon en waterstof te bevrijden. De graad van zuiverheid van het helium kan dan belangrijk hooger worden door het bad waarin de koelslang (vloeibare waterstof) ligt, te laten verdampen in 't luchtledige; voor dit doel wordt een toestel ingericht.

§ 2. *Zuivere waterstof voor thermometers en piëzometers.*

Aan den in Med. N° 27 beschreven toestel voor het bereiden van zuivere waterstof zijn sedert verschillende verbeteringen aangebracht. Eenige daarvan zijn reeds beschreven in Med. N° 60 Juni '00. Nader-

hand werd de plaat *f* fig. 6 Pl. II Med. N° 27 nog geklonken aan een platinadraad (inplaats van gesoldeerd aan de koperdraad *e*), en gesmolten in een omgebogen glazen buis, die onder het kwik op den bodem van den toestel doorloopt en zelf met kwik gevuld is. Verder werd de kraan *d* aangesmolten aan de klok *c*, is de insmeltingsplaats *k* ter afkoeling onder kwik gebracht; en eindelijk werd het sluiten van den toestel gemakkelijker gemaakt doordat de caoutchoucstoppen in het deksel vervangen werden door meer kegelvormige, die men met een plaatje en trekboutjes aandrukt, en doordat zes trekstangetjes *t* inplaats van de drie in boven aangehaalde figuur zijn gekomen.

De electrolytische waterstof, in den verbeterden ontwikkelingstoestel onder overdruk bereid, wordt door een fijne regelkraan (verg. *R*, Pl. I fig. 3, Med. N°. 27) afgegeven. Zij wordt echter niet onmiddellijk in de kwikluchtpomp en de te vullen meettoestellen gelaten doch eerst door een stalen capillair geleid naar den piezometer in persbus met drukaanbrenging door samengeperste lucht, die bij de proeven over condensatie van gasmengsels (zie Med. n°. 92 Juni '04 Pl. I fig. 1) gebruikt werd. De steel van dezen piezometer is voorzien van een driewegkraantje (Med. N°. 84 Maart '03 Pl. I, fig. 2 en 3) waarbij aan de eene zijde de zooeven genoemde capillair, aan de andere zijde een koperen koelslang (een platina koelslang met platina capillairen zou nog beter zijn), die aan beide einden in stalen capillairen met koppelingen eindigt, wordt aangesloten. Een fijn te regelen hoogdrukkraan verbindt de koelslang aan de kwikluchtpomp en de meettoestellen. Alle pakkingen zijn van kurk, het gas zelf komt niet anders dan met het metaal van de koelslang en de capillairen, met glas of dubbel gedistilleerd kwik in aanraking. Nadat alles tusschen den ontwikkelingstoestel en de kwikluchtpomp zorgvuldig ledig gepompt is, wordt het gas uit den ontwikkelingstoestel in den piezometer met koelslang toegelaten, deze daarna van den gasontwikkelingstoestel afgesloten, en het kwik in den piezometer omhoog gedreven totdat een druk van 60 atm. bereikt is, terwijl de koelslang tot aan de staalcapillairen in vloeibare lucht gedompeld wordt. Bij denzelfden druk wordt het gas dan door de regelkraan in de te vullen meettoestellen gebracht.

§ 3. *Waterstof voor den cyclus met vloeibare waterstof.* De electrolytische waterstof uit den handel is gewoonlijk met zuurstof en lucht te veel verontreinigd om voor een circulatie van waterstof te kunnen dienen. Zij kan om deze bijmengselen af te scheiden worden samengeperst in een koelslang gedompeld in zuurstof, die in het

luchtledige verdampt. Eenvoudiger is de volgende handelwijze. De waterstof wordt samengeperst en door een koelslang, gedompeld in vloeibare lucht onder normalen druk, geleid naar den toestel om vloeibare waterstof met een regeneratorspiraal te bereiden, welke toestel met een gashouder, de compressoren en een droogtoestel een cyclus vormt. Men regelt den compressiedruk nu zoo, dat het samengeperste gas uitstroomt zonder dat het de uitlaatkraan van de regeneratorspiraal verstopt, althans niet zoolang deze afwisselend geopend en gesloten wordt. Men voert den druk langzamerhand hooger en hooger op, waarbij de temperatuur van uittreding van het gas daalt, en gaat daarmede voort totdat de kraan verstopt, waarna men van het oponthoud, veroorzaakt door het wachten op het weder vrij worden van de kraan, gebruik maakt om hetgeen zich ter plaatse, voor de vloeibare waterstof bestemd, heeft afgescheiden, te verwijderen. Op deze wijze is het niet moeilijk van de waterstof uit den handel uitgaande groote hoeveelheden waterstof met minder dan 1 promille bijmengsel te bereiden.

Sterrenkunde. — De Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen biedt eene mededeeling aan van den Heer J. Weeder: „*Nauwkeurige benaderingsformules voor de verhoudingen der driehoeken bij de berekening eener elliptische baan uit 3 waarnemingen.*" II.

(Mede aangeboden door den Heer E. F. van de Sande Bakhuyzen).

In aansluiting aan mijne, 22 April 1905 aangeboden, mededeeling over dit onderwerp zal ik nu uit 3 tijden en de daarbij behoorende heliocentrische afstanden betrekkelijk eenvoudige benaderingsformules afleiden, die de termen van de 5e orde der tusschentijden omvatten, en die zoo noodig, gemakkelijk met die der 6e orde kunnen worden aangevuld. Hetzelfde vraagstuk is behandeld door P. Harzer, en de ontwikkelingen, tot welke hij geraakte, reiken in nauwkeurigheid veel verder [1]). Het komt mij evenwel voor, dat zijne publicatie de mijne niet overbodig maakt, wegens de verschillende wijze van behandeling en de beknoptheid mijner uitkomsten.

Naar de methode door Gibbs gevolgd om zijne grondvergelijking af te leiden, wordt in het algemeen eene bij benadering bevredigde

[1]) P. Harzer, Ueber die Bestimmung und Verbesserung der Bahnen von Himmelskörpern nach drei Beobachtungen. Met einem Anhange unter Mithilfe von F. Ristenpart und W. Ebert berechneter Tafeln. Leipzig 1901. Publication der Sternwarte Kiel XI.

betrekking gevonden tusschen de waarden eener functie $F(\tau)$ op de 3 tijdstippen, hare tweede afgeleiden naar den tijd $\ddot{F}(\tau)$ op dezelfde tijdstippen en de beide tusschentijden τ_3 en τ_1. De waarde der onderstaande uitdrukking:

$$\tau_1\left(F_1+\ddot{F}_1\frac{\tau_1^2-\tau_2\tau_3}{12}\right)-\tau_2\left(F_2+\ddot{F}_2\frac{\tau_2^2+\tau_1\tau_3}{12}\right)+\tau_3\left(F_3+\ddot{F}_3\frac{\tau_3^2-\tau_1\tau_2}{12}\right)$$

in welke $\tau_2=\tau_1+\tau_3$, is namelijk van de 6e orde der tusschentijden. Ik zal ter aanduiding van de multiplicatoren der tweede afgeleiden in deze uitdrukking de letters C_1, C_2 en C_3 gebruiken en stellen:

$$C_1=\frac{\tau_1\tau_2\tau_3-\tau_1^3}{12},\ C_2=\frac{\tau_1\tau_2\tau_3+\tau_2^3}{12},\ C_3=\frac{\tau_1\tau_2\tau_3-\tau_3^3}{12}.$$

Met verwaarloozing van termen der 6e orde bestaat dan voor eene willekeurige functie van den tijd de betrekking:

$$\tau_1F_1-C_1\ddot{F}_1-\tau_2F_2-C_2\ddot{F}_2+\tau_3F_3-C_3\ddot{F}_3=0\ . \quad . \quad (IV)$$

mits deze functie en hare eerste 4 afgeleiden vloeiend en eindig zijn binnen het tijdvak τ_2.

Deze formule toepassende op den heliocentrischen afstand r en op r^2, verkrijg ik benaderende uitdrukkingen voor den parameter p, en de groote as a der elliptische baan. Uit de beide bekende differentiaalvergelijkingen $\ddot{r}r^3+r=p$ en $\dot{r}^2=\frac{2}{r}-\frac{p}{r^2}-\frac{1}{a}$, wordt door p te elimineeren, eene differentiaalvergelijking gevonden, die zich gemakkelijk laat herleiden tot: $\frac{d^2}{d\tau^2}(r^2)=2\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{a}\right)$. Volgens de bovenstaande betrekkingen behoort bij $F=r$, $\ddot{F}=\frac{p-r}{r^3}$ en bij $F=r^2$, $\ddot{F}=2\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{a}\right)$.

Indien als vroeger z gesteld wordt voor $1/r^3$, levert de substitutie van $F=r$ in formule IV de volgende vergelijking op ter bepaling van p

$$\tau_1r_1-\tau_2r_2+\tau_3r_3-C_1z_1(p-r_1)-C_2z_2(p-r_2)-C_3z_3(p-r_3)=0$$

waaruit:

$$p=\frac{(\tau_1+C_1z_1)\,r_1-(\tau_2-C_2z_2)\,r_2+(\tau_3+C_3z_3)\,r_3}{C_1z_1+C_2z_2+C_3z_3}\ . \quad . \quad (V)$$

Men verkrijgt door de substitutie $F=r^2$ in IV de vergelijking:

$$\tau_1r_1^2-\tau_2r_2^2+\tau_3r_3^2-2C_1\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{a}\right)-2C_2\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{a}\right)-2C_3\left(\frac{1}{r_3}-\frac{1}{a}\right)=0$$

waaruit:

$$\frac{1}{a} = \frac{-\tau_1 r_1^2 + \tau_2 r_2^2 - \tau_3 r_3^2 + 2\left(\frac{C_1}{r_1} + \frac{C_2}{r_2} + \frac{C_3}{r_3}\right)}{2(C_1 + C_2 + C_3)} \quad . \quad . \quad (VI)$$

Het, bij gebruik van deze uitdrukkingen voor p en $\frac{1}{a}$, verwaarloosde stuk is van de 3e orde der tusschentijden.

Ik zal nu aantoonen, hoe men van deze waarden voor p en $\frac{1}{a}$ kan partij trekken ter berekening van de driehoeksverhoudingen.

In de vorige mededeeling toonde ik aan, dat het oppervlak van driehoek PZP_1 beschouwd als functie van $\tau = k(t - t_1)$ voldoet aan de differentiaalvergelijking $\ddot{F} + z F = 0$. Aan dezelfde differentiaalvergelijking voldoet ook het oppervlak van driehoek P_2ZP, beschouwd als functie van $\tau = k(t_2 - t)$. Beide oppervlakken kunnen worden uitgedrukt naar MAC LAURIN in de reeks der opklimmende machten van τ. Indien de veranderlijke τ de waarde $k(t_2 - t_1) = \tau_3$ aanneemt, gaan beide driehoeken in P_2ZP_1 over; men zal derhalve eene nieuwe reeksontwikkeling kunnen verkrijgen voor 2 Inh. $\triangle P_2ZP_1$, door in de som der eerstgenoemde reeksen $\tau = \tau_3$ te stellen. Uit die nieuwe reeks laten de termen der even machten zich gemakkelijk verwijderen.

Overeenkomstig dit plan geef ik hier eerst eenige hoogere afgeleiden der functie F op, uitgedrukt in F, $\dot{F}$, z en afgeleiden van z naar dezelfde veranderlijke, naar welke F is gedifferentieerd.

$$F^{III} = -\dot{z} F - z\dot{F}$$

$$F^{IV} = (z^2 - \ddot{z}) F - 2\dot{z}\dot{F}$$

$$F^{V} = (4z\dot{z} - z^{III}) F + (z^2 - 3\ddot{z}) \dot{F}$$

$$F^{VI} = (-z^3 + 4\dot{z}^2 + 7z\ddot{z} - z^{IV}) F + 2(3z\dot{z} - 2z^{III}) \dot{F}$$

$$F^{VII} = (\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots) F + (13z\ddot{z} + 10\dot{z}^2 - 5z^{IV} - z^3) \dot{F}.$$

Van de functie $\dfrac{\text{driehoek } PZP_1}{\sqrt{p}} = F[k(t - t_1)] = F(\tau)$ zijn voor $\tau = 0$ de waarde en die der eerste afgeleide bekend, nl. $F_0 = 0$ en $\dot{F}_0 = +\frac{1}{2}$. De bedoelde reeksontwikkeling voor $\triangle PZP_1$ is dus:

$$\frac{\triangle PZP_1}{\sqrt{p}} = \frac{1}{2}\frac{\tau}{1} - \frac{1}{2} z_1 \frac{\tau^3}{3!} - \dot{z}_1 \frac{\tau^4}{4!} + \frac{1}{2}(z_1^2 - 3\ddot{z}_1)\frac{\tau^5}{5!} + (3z_1\dot{z}_1 - 2z_1^{III})\frac{\tau^6}{6!} +$$

$$+ \frac{1}{2}(13z_1\ddot{z}_1 + 10\dot{z}_1^2 - 5z_1^{IV} - z_1^3)\frac{\tau^7}{7!} + \int_0^\tau \frac{u^7}{7!} F^{VIII}(\tau - u)\, du.$$

Voor de functie $\frac{\Delta P_2 ZP}{\sqrt{p}} = G[k(t_2 - t)] = G(\tau)$ behooren bij $t = t_2$ of $\tau = 0$ ook de waarden $G_0 = 0$ en $\dot{G}_0 = +\frac{1}{2}$, zoodat voor deze functie, daar zij voldoet aan de differentiaalvergelijking $\ddot{G} + z\,G = 0$, dezelfde ontwikkeling geldt als voor $F(\tau)$, maar terwijl in de reeks voor ΔPZP_1 de afgeleiden zijn genomen naar toenemenden tijd, zijn zij in die voor $\Delta P_2 ZP$ op te vatten naar afnemenden tijd. Bedienen wij ons van $\dot{z}, \ddot{z}, z^{III}$ enz., om afgeleiden van z aan te geven naar toenemenden tijd, dan moeten de teekens der oneven afgeleiden van z in de ontwikkeling van $\Delta P_2 ZP$ worden omgekeerd. Men verkrijgt voor $\Delta P_2 ZP$ derhalve:

$$\frac{\Delta P_2 ZP}{\sqrt{p}} = \frac{1}{2}\frac{\tau}{1} - \frac{1}{2} z_2 \frac{\tau^3}{3!} + \dot{z}_2 \frac{\tau^4}{4!} + \frac{1}{2}(z_2^2 - 3\ddot{z}_2)\frac{\tau^5}{5!} - (3z_2\dot{z}_2 - 2z_2^{III})\frac{\tau^6}{6!} +$$
$$+ \frac{1}{2}(13 z_2 \ddot{z}_2 + 10\dot{z}_2^2 - 5\dot{z}_2^{IV} - z_2^3)\frac{\tau^7}{7!} + \int_0^\tau \frac{u^7}{7!} G^{VIII}(\tau - u)\,du$$

en door samenvoeging der beide, voor $\tau = \tau_3$

$$2\frac{\Delta P_2 ZP_1}{\sqrt{p}} = \frac{\tau_3}{1} - \frac{z_1 + z_2}{2}\frac{\tau_3^3}{3!} + (\dot{z}_2 - \dot{z}_1)\frac{\tau_3^4}{4!} +$$
$$+ \left\{\frac{1}{2}(z_2^2 - 3\ddot{z}_2) + \frac{1}{2}(z_1^2 - 3\ddot{z}_1)\right\}\frac{\tau_3^5}{5!} - \left\{(3z_2\dot{z}_2 - 2z_2^{III}) - (3z_1\dot{z}_1 - 2z_1^{III})\right\}\frac{\tau_3^6}{6!} +$$
$$+ \left[\frac{13z_2\ddot{z}_2 + 10\dot{z}_2^2 - 5z_2^{IV} - z_2^3}{2} + \frac{13z_1\ddot{z}_1 + 10\dot{z}_1^2 - 5z_1^{IV} - z_1^3}{2}\right]\frac{\tau_3^7}{7!} +$$
$$+ \int_0^{\tau_3} \frac{u^7}{7!}\left\{F^{VIII}(\tau - u) + G^{VIII}(\tau - u)\right\}du.$$

De termen der even machten van τ_3 in deze formule kunnen blijkbaar worden omgezet in reeksen van termen der hoogere oneven machten van τ_3. Om dit te doen leid ik eene reeksontwikkeling af, door welke dit doel in 't algemeen wordt bereikt voor het verschil $f(y) - f(x)$ bij eene willekeurige functie, die tusschen x en y geene singulariteiten heeft. Laat hier $y - x$ door τ, $\frac{y + x}{2}$ door m zijn aangegeven, dan is: $f(y) - f(x) = \int_{-\tau/2}^{+\tau/2} f'(m + u)\,du$ en na integreeren bij gedeelten, $f(y) - f(x) = \frac{\tau}{2}[f'(y) + f'(x)] - \int_{-\tau/2}^{+\tau/2} u\,f''(m + u)\,du.$

Daar $\int_{-\tau/2}^{+\tau/2} u f''(m)\, du = 0$ en $f''(m+u) - f''(m) = \int_{0}^{u} f^{III}(m+v)\, dv$, mag in de plaats van $\int_{-\tau/2}^{+\tau/2} u f''(m+u)\, du$, de dubbelintegraal $\int_{-\tau/2}^{+\tau/2} u\, du \int_{0}^{u} f^{III}(m+v)\, dv$ gesteld worden, welke laatste door omkeering van de volgorde van integratie, overgaat in $\int_{-\tau/2}^{+\tau/2} f^{III}(m+v)\, dv \int_{v}^{+\tau/2} u\, du.$

Nu ga ik de integratie naar u volvoeren, waarna ik de volgende betrekking verkrijg:

$$f(y) - f(x) = \frac{\tau}{2}[f'(y) + f'(x)] - \frac{1}{8}\int_{-\tau/2}^{+\tau/2} f^{III}(m+v)(\tau^2 - 4v^2)\, dv.$$

Men kan de bewerkingen herhalen en zal dan vinden:

$$f(y) - f(x) = \frac{\tau}{2}[f'(y) + f'(x)] - \frac{\tau^3}{24}[f^{III}(y) + f^{III}(x)] +$$

$$+ \frac{1}{384}\int_{-\tau/2}^{+\tau/2} (\tau^2 - 4u^2)(5\tau^2 - 4u^2) f^{V}(m+u)\, du.$$

De ontwikkeling kan op de aangegeven wijze gemakkelijk worden voortgezet, maar voor het door mij beoogde doel gaat de bovenstaande ontwikkeling ver genoeg. Volgens deze formule $\dot{z}_2 - \dot{z}_1$ vervangende door:

$\frac{\tau_3}{2}(\ddot{z}_2 + \ddot{z}_1) - \frac{\tau_3^{\,3}}{24}(z_2^{IV} + z_1^{IV})$, verwaarloost men termen van de 5e orde, en $(3 z_2 \dot{z}_2 - 2 z_2^{III}) - 3(z_1 \dot{z}_1 - 2 z_1^{III})$ vervangende door $\frac{\tau_3}{2}(3\dot{z}_2^{\,2} + 3z_2\ddot{z}_2 - 2z_2^{IV} + 3\dot{z}_1^{\,2} + 3z_1\ddot{z}_1 - 2z_1^{IV})$, verwaarloost men een stuk van de 3e orde. Ik stel mij voor de reeksontwikkeling voor $2\frac{\Delta P_2 Z P_1}{\sqrt{p}}$ bij de term in $\tau_3^{\,7}$ als laatste af te breken, dan brengen de bovengenoemde vervangingen in de orde van benadering geene verandering. Zoo wordt de volgende benaderingsformule verkregen:

$$2\frac{\Delta P_2ZP_1}{\sqrt{p}} = \frac{\tau_3}{1} - \frac{z_1+z_2}{2}\frac{\tau_3^{\,3}}{3!} + \left\{\tfrac{1}{2}z_2^{\,2} + \ddot{z}_2 + \tfrac{1}{2}z_1^{\,2} + \ddot{z}_1\right\}\frac{\tau_3^{\,5}}{5!}$$

$$-\left\{(4z_2\ddot{z}_2 + 5\tfrac{1}{2}\dot{z}_2^{\,2} + 4\tfrac{1}{4}z_2^{\,\mathrm{IV}} + \tfrac{1}{2}z_2^{\,3}) + (4z_1\ddot{z}_1 + 5\tfrac{1}{2}\dot{z}_1^{\,2} + 4\tfrac{1}{4}z_1^{\,\mathrm{IV}} + \tfrac{1}{2}z_1^{\,3})\right\}\frac{\tau_3^{\,7}}{7!}$$

De ontwikkeling is ten opzichte van z_1 en z_2 en de afgeleiden van deze geheel symmetrisch, en splitsbaar in twee stukken, die overeenkomen in vorm en die elk behalve van τ_3 alleen afhankelijk zijn van de waarden van z en de afgeleiden van z in één punt.

Als ik de onderstaande reeks:

$$\tau - z_1\frac{\tau^3}{3!} + (z_1^{\,2} + 2\ddot{z}_1)\frac{\tau^5}{5!} - (8z_1\ddot{z}_1 + 11\dot{z}_1^{\,2} + 8\tfrac{1}{2}z_1^{\,\mathrm{IV}} + z_1^{\,3})\frac{\tau^7}{7!}\,\cdot\cdot$$

in welke de oneven machten der variabele τ optreden, aanduid door $U_1(\tau)$ en de overeenkomstige reeks voor z_2 en afgeleiden door $U_2(\tau)$, dan wordt:

$$2\frac{\Delta P_2ZP_1}{\sqrt{p}} = \tfrac{1}{2}\{U_1(\tau_3) + U_2(\tau_3)\}$$

en de verhoudingen der driehoeken laten zich dan op de volgende wijze in zulke functiën U uitdrukken.

$$\frac{\Delta P_2ZP_1}{\Delta P_3ZP_1} = n_3 = \frac{U_1(\tau_3) + U_2(\tau_3)}{U_1(\tau_2) + U_3(\tau_2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (VIIa)$$

en

$$\frac{\Delta P_3ZP_2}{\Delta P_3ZP_1} = n_1 = \frac{U_2(\tau_1) + U_3(\tau_1)}{U_1(\tau_2) + U_3(\tau_2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (VIIb)$$

In de reeksen $U(\tau)$ komen slechts zulke differentiaal-quotienten voor, die rationaal kunnen worden uitgedrukt in p en $\frac{1}{a}$. Met behulp van de bekende differentiaalvergelijkingen van de 1e orde en de 2e orde voor r

$$\dot{r}^2 = \frac{2}{r} - \frac{1}{a} - \frac{p}{r^2} \quad \text{en} \quad \ddot{r} = \frac{p}{r^3} - \frac{1}{r^2}$$

verkrijgt men door te differentieeren $z = \frac{1}{r^3}$

$$\dot{z}^2 = 9z^3\left(2 - \frac{r}{a} - \frac{p}{r}\right)$$

$$\ddot{z} = 3z^2\left(9 - 4\frac{r}{a} - 5\frac{p}{r}\right)$$

terwijl uit de differentiaalvergelijking $z^{\mathrm{III}} = 5\frac{\dot{z}\ddot{z}}{z} - \frac{40}{9}\frac{\dot{z}^3}{z^2} - z\dot{z}$ door

differentieeren naar τ en elimineeren van z^{III} de volgende uitdrukking voor z^{IV} gevonden wordt.

$$z^{IV} = - z^3 \left(6 \frac{\dot{z}^2}{z^3} + \frac{\ddot{z}}{z^2} - 5 \frac{\ddot{z}^2}{z^4} - \frac{20}{3} \frac{\ddot{z}}{z^2} \frac{\dot{z}^2}{z^3} + \frac{40}{3} \frac{\dot{z}^4}{z^6} \right)$$

Waar nu $\frac{1}{a}$, p en de 3 heliocentrische afstanden r bekend zijn, kunnen $\dot{z}^2$, $\ddot{z}$ en z^{IV} in elk der 3 punten P_1. P_2 en P_3 becijferd worden.

Voor eene cirkelvormige baan zijn de afgeleiden van z alle gelijk nul en de functie U gaat over in $\frac{\sin \tau \sqrt{z}}{\sqrt{z}}$. Volgens bovenstaande ontwikkelingen kan voor eene elliptische baan als benaderingsformule voor U, die de 6e macht van den tusschentijd nog omvat, dienen:

$$U = \frac{\sin \tau \sqrt{z}}{\sqrt{z}} + \frac{\tau^5}{20} z^2 \left(9 - 4 \frac{r}{a} - 5 \frac{p}{r} \right). \quad . \quad . \quad (VIII)$$

Met behulp van de waarden dezer functiën U_1 U_2 U_3 voor de waarden τ_1, τ_2 en τ_3 van het argument τ, verkrijgt men voor n_1 en n_3 waarden, die de termen van de 5e orde der tusschentijden omvatten; terwijl de benadering zich uitstrekt tot de 6e orde der tusschentijden als aan de bovenstaande uitdrukking van U toegevoegd wordt:

$$- \frac{\tau^7}{5040} z^3 (- \lambda - 120\mu + 170\lambda^2 + 340\lambda\mu - 1020\mu^2).$$

De drie λ's en μ's in deze correctietermen der drie U's beteekenen:

$$\lambda = \frac{3}{2} \left(9 - 4 \frac{r}{a} - 5 \frac{p}{r} \right)$$

$$\mu = 3 \left(2 - \frac{r}{a} - \frac{p}{r} \right).$$

Wiskunde. De Heer Korteweg biedt een mededeeling aan van den Heer W. A. Versluys: „*Over het aantal gemeenschappelijke raaklijnen van een kromme en een oppervlak.*”

(Mede aangeboden door den Heer P. H. Schoute).

§ 1. Zij C_1 een algebraïsche vlakke kromme van de klasse r_1 en O_2 een algebraïsch oppervlak van de klasse m_2. Iedere raaklijn van C_1, die ook aan O_2 raakt, raakt aan de snijkromme s van O_2 met het vlak V van C_1, en omgekeerd is iedere gemeenschappelijke raaklijn van C_1 en s tevens een gemeenschappelijke raaklijn van C_1 en O_2. Daar de snijkromme s is van de klasse m_2, zoo is het aantal gemeenschappelijke raaklijnen der krommen C_1 en s en dus het aantal gemeenschappelijke raaklijnen van C_1 en O_2 gelijk aan r_1 m_2.

Boven is aangenomen dat het vlak V van C_1 geen bijzonderen stand inneemt ten opzichte van O_2. Raakt het vlak V in σ-punten gewoon en in χ-punten stationnair aan O_2, dan is de snijkromme s niet meer van de klasse m_2, maar wordt de klasse van s gelijk aan

$$m_2 - 2\sigma - 3\chi \text{ [1]}.$$

Het aantal gemeenschappelijke raaklijnen van de krommen C_1 en s is nu

$$r_1 (m_2 - 2\sigma - 3\chi).$$

Ieder der r_1 raaklijnen uit een punt σ of χ getrokken van C_1 is een raaklijn aan O_2, die C_1 raakt maar behoort niet tot de gemeenschappelijke raaklijnen van C_1 en s. In § 8 zal bewezen worden, dat ieder gewoon contact σ en ieder stationnair contact χ van het oppervlak O_2 met het oppervlak O_1 gevormd door de raaklijnen van C_1 aanleiding geven tot ééne respectievelijk voor 2 en 3 tellende gemeenschappelijke raaklijn van C_1 en O_2. Als C_1 een vlakke kromme is beschrijft de raaklijn van C_1, r_1 maal het vlak V der kromme. Ieder gewoon contact σ geeft dus nog $2r_1$, en ieder stationnair contact χ geeft nog $3r$, gemeenschappelijke raaklijnen van C_1 en O_2. Het totale aantal gemeenschappelijke raaklijnen van C_1 en O_2 is bijgevolg wederom

$$r_1 (m_2 - 2\,\sigma - 3\,\chi) + 2\,\sigma\, r_1 + 3\,\chi\, r_1 = r_1\, m_2.$$

Raakt het vlak V van C_1 het oppervlak volgens een lijn dan is iedere raaklijn van C_1 tevens een raaklijn van O_2, zoodat, voor dezen bijzonderen stand van C_1, het aantal gemeenschappelijke raaklijnen oneindig groot is. Deze bijzonderheid vertoont zich bijvoorbeeld als het oppervlak O_2 ontwikkelbaar is en V een raakvlak van O_2 is. Evenzoo raakt iedere raaklijn van C_1 2 maal aan O_2 als O_2 een tore is en V samen valt met een der beide vlakken, die O_2 volgens een cirkel aanraken.

Indien C_1 een ruimtekromme is, dan is het aantal gemeenschappelijke raaklijnen van C_1 en O_2 nog $r_1\, m_2$ waarin r_1 is de rang van C_1. Dit zal eerst voor eenige bijzondere krommen en oppervlakken bewezen worden en daarna algemeen aangetoond worden.

§ 2. Als O_2 is een kegel met top T, dan wordt iedere gemeenschappelijke raaklijn van C_1 en O_2 geprojecteerd uit T op een willekeurig vlak V, niet door T gaande, als een gemeenschappelijke raaklijn van de projectie p_1 van C_1 op V en van de doorsnede s_2 van O_2 met V, en omgekeerd. Daar p_1 en s_2 respectievelijk van

[1] Versluys, Kon. Akad. v. Wet, te Amsterdam. Verslag d. Verg. 27 Mei 1905.

de klasse r_1 en m_2 zijn, zoo is $r_1 m_2$ het aantal gemeenschappelijke raaklijnen van p_1 en s_2 dus ook van C_1 en O_2.

Als O_2 een willekeurig ontwikkelbaar regelvlak is, zal een raaklijn t van C_1 tevens raken aan O_2 indien t ligt in een raakvlak van O_2, en omgekeerd. Laat O'_1 en C''_2 de weerkeerige poolfiguren zijn van C_1 en O_2. Met ieder vlak van O_2, dat door een raaklijn t van C_1 gaat, komt overeen een punt van de kromme C''_2, dat op een beschrijvende t' van het ontwikkelbaar regelvlak O'_1 ligt en omgekeerd. Deze laatste punten zijn de snijpunten van C''_2 met O'_1 en zijn dus $r_1 m_2$ in aantal, daar O'_1 van den rang r_1 en C''_2 van den graad m_2 is. Het aantal der vlakken van O_2, die door raaklijnen van C_1 gaan is dus ook $r_1 m_2$, of het aantal gemeenschappelijke raaklijnen van C_1 en O_2 is $r_1 m_2$.

Dat voor een willekeurige ruimte kromme C_1 en voor een willekeurig oppervlak O_2, het aantal gemeenschappelijke raaklijnen is $r_1 m_2$, blijkt op een allereenvoudigste wijze als volgt. Alle raaklijnen aan O_2 vormen een complex van den graad m_2. De raaklijnen van C_1 vormen een regelvlak van den graad r_1. Het aantal der stralen, die het regelvlak en het complex gemeen hebben is, volgens Halphen, $r_1 m_2$ [1]), waarmede de stelling ook voor het algemeene geval rechtstreeks bewezen is.

§ 3. Uit de nu bewezen stelling zullen eenige gevolgen afgeleid worden, betreffende het contact van een onwikkelbaar regelvlak met een willekeurig oppervlak.

Zij C_1 een ruimte kubiek C^3 en O^4 het door haar raaklijnen gevormde ontwikkelbaar regelvlak. Zij O_2 een algebraïsch oppervlak van den graad n_2, bezittend een keer- en een knoop-kromme respectievelijk van den graad ν_2 en ξ_2 en laat O^4 en O_2 elkaar in σ punten gewoon en in χ punten stationnair raken, terwijl geen der raaklijnen van C^3 een hoofdtangent van O_2 is, en C^3 niet aan O_2 raakt. Het aantal gemeenschappelijke raaklijnen van C^3 en O_2 is, volgens § 2, ook voor dezen bijzonderen stand $r_1 m_2$ of $4 m_2$. Deze gemeenschappelijke raaklijnen van C^3 en O_2 zijn: 1°. De raaklijnen van C^3, die tevens raken aan de snijkromme s van O^4 en O_2 en 2°. de raaklijnen van C^3, die aan O_2 raken in de punten σ en χ waar de oppervlakken O^4 en O_2 elkaar raken. Stel dat iedere gemeenschappelijke raaklijn van C^3 en O_2 gaande door een gewoon contactpunt σ voor x gemeenschappelijke raaklijnen en dat iedere gemeenschappelijke raaklijn door een stationnair contactpunt χ, y maal moet

[1]) R. Sturm, Linien Geometrie, I p. 44.

tellen. Het aantal gemeenschappelijke raaklijnen van C^3 en s zal nu zijn

$$4\, m_2 - x\, \delta - y\, \chi.$$

Zij K het ontwikkelbaar regelvlak gevormd door de raaklijnen van s. Zij l een gemeenschappelijke raaklijn van C^3 en O_2, die C^3 raakt in R en s raakt in P. Een der op l volgende raaklijnen van C^3 ontmoet O_2 in 2 reëele punten van s, die op het raakpunt P volgen, daar volgens veronderstelling l geen hoofdtangent van O_2 is. Het osculatievlak V van C^3 in R bevat dus 4 opeenvolgende punten van s en is dus een stationnair osculatievlak α van s in P. Het vlak V is bijgevolg ook een stationnair raakvlak van K langs de beschrijvende l. In 't punt R heeft C^3 dus 3 opeenvolgende punten en niet meer met K gemeen.

De $3n_2$ punten waarin C^3 O_2 ontmoet zijn keerpunten β van s[1]) en zijn dus op 't ontwikkelbaar regelvlak K drievoudige punten. Ieder dezer $3n_2$ punten β telt dus minstens voor 3 snijpunten van C^3 met K. Elk dezer punten β telt voor niet meer dan 3 snijpunten daar aangenomen is, dat C^3 niet raakt aan O_2 en de raaklijn in β aan C^3 dus niet ligt in het drievoudige raakvlak van K in β, welk drievoudig raakvlak samenvalt met het osculatievlak van s in β of met het raakvlak van O_2 in β.

C^3 ontmoet K alleen in de $4\, m_2 - x\, \delta - y\, x$ punten R en in de $3n_2$ punten β, daar iedere raaklijn aan s ligt in een osculatievlak van C^3 en door een punt van C^3 kan geen vlak gaan, dat C^3 nog elders osculeert. De graad van K of de rang van s is

$$r = 4m_2 + 3n_2 - 2\delta - 3\chi \text{ }^{2)}.$$

Het aantal snijpunten van C^3 en K is dus

$$3(4m_2 + 3n_2 - 2\delta - 3\chi).$$

Daar de eenige snijpunten van C^3 en K de driemaal tellende punten R en β zijn, heeft men de betrekking

$$3(4m_2 + 3n_2 - 2\delta - 3\chi) = 3 \times 3n_2 + 3(4m_2 - x\delta - y\chi)$$

waaruit volgt

$$x = 2, \qquad y = 3,$$

of in woorden:

Als het ontwikkelbaar regelvlak O^4 en een willekeurig oppervlak O_2 een gewoon contact hebben, raken 2 opeenvolgende beschrijvenden van O^4 aan O_2.

---

[1]) Versluys, Mém. de Liége. 3me série, T. VI, 1905. Sur les nombres Plückériens etc.

[2]) Versluys, Kon. Akademie v. Wet. te Amsterdam, Verslag der Vergadering van 27 Mei 1905.

Als het ontwikkelbaar regelvlak O^4 en een willekeurig oppervlak O_2 een stationnair contact hebben, raken 3 opeenvolgende beschrijvenden van O^4 aan O_2.

Deze stellingen zijn ook nog juist als het ontwikkelbaar regelvlak een kegel is[1]).

De twee bovenstaande stellingen, hun omgekeerden en eenige bijzondere gevallen zullen nu nog algebraïsch bewezen worden.

§ 4. Zij C_1 een rationale ruimtekromme van den rang r_1 en O een oppervlak van den graad n, dat geen dubbelkrommen bezit. Laat

$$ax + by + cz + d = 0,$$

voorstellen het osculatievlak van C_1; a, b, c en d zijn geheele rationale algebraïsche functies van t. Door differentiatie vindt men voor een willekeurige raaklijn van C_1, vergelijkingen van den vorm

$$a_1 x + b_1 y + c_1 z + d_1 = 0,$$
$$a_2 z + b_2 y + c_2 z + d_2 = 0.$$

Hieruit oplossende y en z in functie van x en t, vindt men

$$y = \frac{Ax + B}{C}, z = \frac{Dx + E}{C}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

waarin A, B, C, D en E functies in t zijn van den graad r_1. Substitueert men de waarden (A) in de vergelijking van 't oppervlak O, dan verkrijgt men een vergelijking (B), die in x is van den graad n en in t is van den graad $n\,r_1$. Voor iedere waarde van t geeft deze vergelijking (B) de n waarden van x behoorende bij de snijpunten van O met een raaklijn l aan C_1. Als 2 dezer waarden van x samenvallen, zal de raaklijn l het oppervlak O in 2 samenvallende punten ontmoeten en daar O, volgens veronderstelling, geen dubbelkrommen bezit, zoo zal de raaklijn l dan ook een raaklijn van O zijn. Uitgezonderd zijn die raaklijnen van C_1 welke de X-as loodrecht kruisen, daar voor een zoodanige lijn alle snijpunten met O dezelfde x bezitten, en dus alle wortels x samenvallen zonder dat de snijpunten zelf samenvallen. Iedere lijn die de X-as loodrecht kruist ontmoet de lijn op oneindig in 't vlak $x = 0$. Het aantal dezer bijzondere raaklijnen van C_1 is dus r_1.

De vergelijking (B) bezit voor een waarde van t een dubbelwortel in x als deze waarde van t de discriminant van (B) nul maakt. De discriminant is in de coëfficienten van (B) van den graad $2(n-1)$ en daar de coëfficienten van (B) van den graad $r_1\,n$ in t zijn, zoo is de discriminant van den graad $2\,r_1\,n\,(n-1)$ in t.

[1]) Versluys, loc. cit.

Door een evenwijdige verplaatsing van het $x=0$ vlak, kan dit gebracht worden door een der raaklijnen van C'_1, die de X-as loodrecht kruisen. Voor t substitueerend $t+q$ kunnen wij q zoodanig kiezen dat deze, in 't vlak $x=0$ gelegen raaklijn van C'_1, overeenkomt met de waarde $t=0$. De vergelijking (B) is dan overgegaan in een vergelijking (B') waarvan voor $t=0$ alle wortels x nul worden.

De eerste vergelijking (A)

$$y = \frac{Ax+B}{C} \text{ of } x = \frac{Cy-B}{A}$$

moet nu voor $t=0$ overgaan in $x=0$, zoodat C en B, na de verandering van variabelen, t als factor moeten bevatten, en A niet deelbaar is door t. Daar de projectie op het vlak $x=0$, van de in dit vlak gelegen raaklijn, nog iedere willekeurige lijn kan zijn, en C nul wordt voor $t=0$, zoo moeten ook D en E nul worden voor $t=0$. In de vergelijking (B') is dus de coëfficient van x^n deelbaar door t en de coëfficient van x^i is deelbaar door t^{n-i}.

Volgens Salmon [1]) is nu $t=0$ een $n\,(n-1)$ voudige wortel van de discriminant van vergelijking (B'). Voor ieder der r_1 bijzondere raaklijnen van C_1, die loodrecht op de X-as staan bezit dus de discriminant van vergelijking (B) een $n\,(n-1)$ voudigen wortel. Daar die discriminant $2r_1\,n\,(n-1)$ wortels bezit blijven er nog $r_1\,n\,(n-1)$ wortels over met elk van welke overeenkomt een vergelijking (B), die een dubbelwortel bezit. Er zijn dus $r_1\,n\,(n-1)$ raaklijnen van C_1, die ook raken aan O. Daar O geen dubbelrechten bezit is de klasse $m = n\,(n-1)$. Het aantal gemeenschappelijke raaklijnen van C_1 en O is dus als boven

$$r_1\,m.$$

§ 5. Tot dus ver is verondersteld dat C_1 geen bijzonderen stand inneemt ten opzichte van O. Voor bijzondere standen van C_1 kunnen 2 of meer der gemeenschappelijke raaklijnen van C_1 en O opeenvolgende raaklijnen van C_1 worden. Zij t een raaklijn van C_1 die in P raakt aan O en zij een op t volgende raaklijn van C_1 ook een raaklijn van O. Het ontwikkelbaar regelvlak O_1, gevormd door de raaklijnen van C_1, en het oppervlak O zullen elkaar nu in P raken. Er zal nu onderzocht worden wanneer dit contact gewoon en wanneer stationair is.

Ter vereenvoudiging neem ik voor C_1 de ruimtekubiek C^3 $(x = p+t,\ y = t^2,\ z = t^3)$. Het ontwikkelbaar regelvlak O_1, of O^4 heeft nu tot vergelijking

$$z^2 - 6\,(x+p)\,y\,z + 4\,y^3 + 4\,(x+p)^3\,z - 3\,(x+p)^2\,y^2 = 0,$$

[1]) Modern Higher Algebra, § 111, noot.

of

$$0 = z - \frac{3}{4p} y^2 + enz. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

Als nu voor het punt P waarin het oppervlak O raakt aan O^4 gekozen wordt de oorsprong der coördinaten, dan is de vergelijking van O van den vorm

$$0 = z + ax^2 + 2\,h\,xy + by^2 + enz.. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (B)$$

De oppervlakken O^4 en O hebben in den oorsprong stationnair contact als

$$a\left(b + \frac{3}{4p}\right) - h^2 = 0.\ ^{1)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (C)$$

De vergelijking van een osculatievlak van C^3 is nu

$$t^3 - 3\,(x + p)\,t^2 + 3\,y\,t - z = 0.$$

De vergelijkingen van een raaklijn aan C^3 zijn dus

$$t^2 - 2\,(x + p)\,t + y = 0, \quad (x + p)\,t^2 - 2\,y\,t + z = 0,$$

of

$$y = 2\,(x + p)\,t - t^2, \quad z = 3\,(x + p)\,t^2 - 2t^3.$$

Door substitutie dezer waarden van y en z in de vergelijking van O, verkrijgt men een vergelijking van den n^{den} graad in x

$$0 = a_0 + a_1\,x + a_2\,x^2 + a_3\,x^3 + \text{enz.}$$

waarin

$$a_0 = 3\,pt^2 + 4\,bp^2\,t^2 - 2\,t^3 - 4\,bpt^3 + \text{enz.},$$
$$a_1 = 4\,hpt + 3\,t^2 - 2\,ht^2 + 8\,bpt^2 - 4bt^3 + \text{enz.} \quad . \quad (D)$$
$$a_2 = a + 4\,ht + 4\,bt^2 + \text{enz.}$$

De discriminant van deze vergelijking is van den vorm

$$a_0\,\varphi + a_1^{\,2}\,\psi^2,\ ^{2)}.$$

Daar a_0 en a_1 respectievelijk t^2 en t als factor bevatten terwijl φ en ψ in 't algemeen niet deelbaar zijn door t, zoo is de discriminant deelbaar door t^2 of de discriminant heeft 2 wortels $t = 0$. Daar met iederen wortel van de discriminant (behoudens de bijzondere $n\,(n-1)$ voudige) overeenkomt een gemeenschappelijke raaklijn van C^3 en O zoo telt hier de X-as voor 2 gemeenschappelijke raaklijnen van C^3 en O, of de beide opeenvolgende raaklijnen van C^3 gelegen in het gemeenschappelijk raakvlak van O^4 en O raken ook beide aan O.

De discriminant is een determinant, welke ontwikkeld volgens de elementen der eerste 2 kolommen, geeft

$$\{2\,na_0\,a_2 - (n-1)\,a_1^{\,2}\}\,\varphi_1 + n^2\,a_0^{\,2}\,\varphi_2 + na_0\,a_1\,\varphi_3 + a_1^{\,2}\,\varphi_4 \quad . \quad (E)$$

---

1) Salmon, 3 Dim. § 204.

2) Salmon, Modern Higher Algebra. § 111.

§ 6. Als de Y-as niet samenvalt met een der hoofdtangenten van O in den oorsprong P dan kan de Y-as zoo gekozen worden dat $h = 0$, daartoe behoeft men tot Y-as slechts te nemen de middellijn der indicatrix welke toegevoegd is aan de X-as. De uitdrukkingen voor de coördinaten van een punt op C^3 zullen niet veranderen als nu ook tot vlak $x = 0$ gekozen wordt, het vlak bepaald door de nieuwe Y-as en een der 2 raaklijnen van C^3, die de Y-as buiten P ontmoet, en tot vlak op ∞, het osculatievlak van C^3 in het punt waar C^3 raakt aan 't nieuwe vlak $x = 0$, terwijl tot vlak $y = 0$ genomen wordt het vlak bepaald door de X-as en het punt waar C^3 raakt aan $x = 0$.

Als $h = 0$ zijn de termen van den laagsten graad in t in de coëfficienten a_0, a_1 en a_2, respectievelijk van den graad 2, 2 en 0. De termen van den laagsten graad in t van de discriminant komen dus voor in den eersten term der ontwikkeling (E) aan 't slot der vorige §, te weten in den term $2na_0a_1\varphi_1$. De termen van den laagsten graad in t zijn dus

$$Ca\,(3p + 4bp^2)\,t^2$$

waarin C een constante voorstelt. De discriminant bezit dus 3 wortels $t = 0$ of de X-as telt voor 3 gemeenschappelijke raaklijnen van C^3 en O indien

$$a\,(3p + 4bp^2) = 0$$

of indien,

$$a = 0, \quad 3 + 4bp = 0, \quad p = 0.$$

Is $3 + 4bp = 0$ dan hebben de oppervlakken O^4 en O volgens (C) een stationnair contact, daar ook $h = 0$. De oorsprong P is nu een gewoon (geen parabolisch of dubbelpunt) op 't oppervlak O en de gemeenschappelijke raaklijn (de X-as) valt niet samen met een der hoofdtangenten van O in P.

Dit geeft de stelling.

Als een willekeurig oppervlak O en een ontwikkelbaar oppervlak O^4 in een gewoon punt P der beide oppervlakken een stationnair contact hebben, en de beschrijvende l van O^4 door P is geen der beide hoofdtangenten van O in P dan telt l voor drie gemeenschappelijke raaklijnen van de keerkromme C^3 en van O.

Is $a = 0$ dan hebben volgens (C) de oppervlakken O^4 en O nog een stationnair contact daar ook $h = 0$. De oorsprong P is nu een parabolisch punt van O terwijl de X-as de eenige hoofdtangent is. De coëfficienten a_0, a_1 en a_3 bevatten nu alle den factor t^2. De discriminant (E) bezit dus den factor t^4, zoodat nu de discriminant 4 wortels $t = 0$ heeft. De X-as telt dus nu voor 4 gemeenschappelijke raaklijnen van C^3 en O.

Is $p=0$ dan raakt C^3 in den oorsprong P aan O terwijl het osculatievlak van C^3 in P samenvalt met het raakvlak van O in P. De termen van den laagsten graad in t in de coëfficienten a_0, a_1 en a_2 zijn nu respectievelijk van den graad 3, 2 en 0. De discriminant (E) is dus deelbaar door t^3, zoodat C^3 en O nu in den oorsprong P 3 gemeenschappelijke raaklijnen bezitten. Door substitutie in de vergelijking (B) van 't oppervlak O, der uitdrukkingen $x=t, y=t^2$, $z=t^3$ voor de coördinaten van een punt op C^3, verkrijgt men een vergelijking in t, die den factor t^2 bevat. De kromme C^3 heeft in den oorsprong dus slechts 2 punten, maar 3 raaklijnen met O gemeen.

Is $h=a=p=0$ dan raakt C^3 in een parabolisch punt P aan 't oppervlak O, de raaklijn in P aan C^3 valt samen met de hoofdtangent in P van O terwijl het osculatievlak van C^3 in P samenvalt met het raakvlak van O in P. Uit de uitdrukkingen (D) voor a_0, a_1 en a_0 volgt nu dat de discriminant (E) deelbaar is door t^4, zoodat C^3 en O nu in het raakpunt P 4 gemeenschappelijke raaklijnen bezitten.

Is $h=b=p=0$ dan raakt C^3 nog in een parabolisch punt aan O, het eenige verschil met het vorige geval bestaat daarin dat C^3 niet meer raakt aan de hoofdtangent. Uit de formules (D) en (E) volgt nu dat C^3 en O slechts 3 gemeenschappelijke raaklijnen bezitten.

Is $h=b=0$ en $p \gtrless 0$ dan is P een parabolisch punt waarvoor de hoofdtangent niet samenvalt met de raaklijn aan C^3. Uit (D) en (E) volgt nu gemakkelijk, dat de X-as slechts voor 2 gemeenschappelijke raaklijnen telt van C^3 en O.

§ 7. Valt de X-as samen met een der hoofdtangenten van O in P dan kunnen de assen niet zoo gekozen worden dat $h=0$ maar nu is $a=0$. De termen van den laagsten graad in t in de coëfficienten a_0, a_1, a_2 (D) zijn nu respectievelijk van den graad 2, 1, 1. De discriminant (E) is dus slechts deelbaar door t^2, zoodat nu de X-as voor 2 gemeenschappelijke raaklijnen van C^3 en O telt. De X-as zelf heeft nu met O in P drie opeenvolgende punten gemeen en telt dus reeds voor 2 gemeenschappelijke raaklijnen. Een op de X-as volgende raaklijn van C^3 raakt dus niet meer aan O!

De term van den graad 2 in t van de discriminant (E) heeft nu tot coëfficient $16\,C h^2 p^2$ waarin C een constante is. De discriminant heeft dus 3 wortels $t=0$ als $h=0$ of als $p=0$. Het geval $h=0$ is juist het in § 6 behandelde.

Is $p=a=0$ dan raakt C^3 in P aan een der hoofdtangenten van O in P terwijl het osculatie-vlak van C^3 in P nog samenvalt met

het raakvlak van O in P. Uit de ontwikkelingen (D) voor a_0, a_1 en a_2 blijkt, dat deze coëfficienten respectievelijk deelbaar zijn door t^3, t^2 en t. De discriminant (E) is dus deelbaar door t^4 of heeft 4 wortels $t = 0$. De X-as telt dus voor 4 gemeenschappelijke raaklijnen van C^3 en O. Door substitutie van $x = t$, $y = t^2$, $z = t^3$ in de vergelijking (B) van het oppervlak O vindt men dat C^3 en O nu in den oorsprong 3 opeenvolgende punten gemeen hebben.

§ 8. Zij C_1 nu een willekeurige ruimtekromme en O_1 het door haar raaklijnen gevormde ontwikkelbaar regelvlak en laat O_1 het willekeurige oppervlak O in P raken. Zij l de beschrijvende van O_1 die O in P raakt en zij R het punt waarin zij C_1 raakt. Zij V het osculatievlak van C_1 in R. Door R en 5 op R volgende punten van C_1, kan men een ruimtekubiek C^3 brengen, onder de voorwaarde dat R, l en V een gewoon punt een gewone raaklijn en een gewoon osculatievlak van C_1 zijn. Het bij C^3 behoorende ontwikkelbaar regelvlak O^4 heeft nu met O_1 de lijn l en 4 daaropvolgende beschrijvenden gemeen. Als dus l moet tellen voor 2, 3 of 4 gemeenschappelijke raaklijnen van C^3 en O is dit ook het geval voor C_1 en O. De in §§ 6 en 7 bewezen stellingen voor C^3 gaan dus door voor elke willekeurige ruimtekromme. Dit geeft de stellingen:

Als het bij de kromme C_1 behoorende ontwikkelbaar regelvlak O_1 in een punt P raakt aan een willekeurig oppervlak O, terwijl de beschrijvende l van O_1 door P geen hoofdtangent van O is, dan telt de lijn l voor 2 of voor 3 gemeenschappelijke raaklijnen van C_1 en O al naar de oppervlakken in P een gewoon of stationair contact hebben.

Is P een parabolisch punt op O dan telt l voor 2 of voor 4 gemeenschappelijke raaklijnen van C_1 en O al naar de hoofdtangent van O in P niet of wel samenvalt met l.

Is P een hyperbolisch punt op O en valt de raaklijn l van C_1 in P samen met een der hoofdtangenten in het raakpunt P van O_1 en O, dan telt l voor 2 of voor 4 gemeenschappelijke raaklijnen van C_1 en O al naar R niet of wel samenvalt met P.

Raakt C_1 in P aan O terwijl het osculatievlak van C_1 in P samenvalt met het raakvlak voor O in P dan telt de raaklijn l in P aan C_1 voor 3 of voor 4 gemeenschappelijke raaklijnen van C_1 en O al naar l is niet of wel een hoofdtangent van O in P.

De nu voor ruimtekrommen bewezen stellingen zijn met een kleine wijziging (zie § 1) nog juist voor vlakke krommen. Zij kunnen gemakkelijk bewezen worden door voor C_1 eerst een parabool p^2 te nemen waarna zij direct uitgebreid kunnen worden tot een willekeurige kegelsnede en daarna tot een willekeurige vlakke kromme.

Delft, Juni 1905.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan: "*De gedaante der doorsneden van het saturatievlak, loodrecht op de x-as, ingeval er tusschen twee temperaturen driephasendruk bestaat*".

In de vergadering van Maart 1905 heb ik (fig. 4, 5 en 6) in teekening gebracht eenige doorsneden loodrecht op de T-as, van het (p, T, x)-vlak, voor een drietal temperaturen, waarbij drie phasen gelijktijdig bestaan kunnen. De drie gekozen temperaturen waren 1°. de temperatuur, welke ik de transformatie-temperatuur zou kunnen noemen en welke ik door T_{tr} zal aanduiden fig. 5, 2°. even beneden de transformatie-temperatuur fig. 4 en 3°. even boven T_{tr}.

Ingeval voor alle mogelijke temperaturen deze doorsneden bekend zijn is natuurlijk het saturatievlak geheel bepaald en bekend, en zijn dus ook alle andere doorsneden, bijv. die ⊥ op de x-as, bepaald. Maar uit de gegeven figuren blijkt, dat, ofschoon het realiseerbare gedeelte van het saturatievlak een betrekkelijk eenvoudige gedaante heeft, het niet te verwezenlijken gedeelte een vrij ingewikkeld beloop heeft — en dat het noodig is ook dat ingewikkelde gedeelte te kennen, wil men den samenhang kunnen nagaan en het veranderlijk beloop van het gedeelte dat voor verwezenlijking vatbaar is.

De ingewikkeldheid van het verborgen gedeelte is oorzaak dat al zijn alle doorsneden loodrecht op de x-as door die, welke loodrecht op de T-as staan, bepaald, de gedaante der $(p, T)_x$ doorsneden niet altijd gemakkelijk zal zijn af te leiden. Nu ik voor mij zelven een inzicht heb verkregen over den loop dezer doorsneden heb ik gemeend dat het niet geheel van belang ontbloot is, als ik door een opvolgende reeks van figuren de eigenschappen dezer lijnen in het licht tracht te stellen.

Wil men deze $(p, T)_x$ figuren in teekening kunnen brengen, dan moet natuurlijk het geheele oppervlak bekend zijn, — met andere woorden, volgens den gang onzer afleiding uit de $(p, x)_T$ doorsneden — dan moeten *alle* $(p, x)_T$ doorsneden bekend zijn.

Tusschen twee temperaturen, welke door het experiment bekend zijn, zie fig. 4, 5 en 6 der vorige mededeeling, heeft zulk een $(p, x)_T$ doorsnede twee toppunten n.l. P en Q. Laat men T stijgen dan vernauwt zich het gedeelte dat P tot top heeft, en verwijdt zich het gedeelte dat Q tot top heeft en omgekeerd. Deze eigenschap is misschien in de schematische figuren der vorige mededeeling niet geheel vervuld, maar volgt onmiddellijk uit het feit dat bij voortgezette temperatuursverhooging de top P verdwijnt, terwijl bij genoegzame verlaging van T de top Q verdwijnt. Noemen wij de

temperatuur waarbij P verdwijnt T_e en die waarbij Q verdwijnt T_a. Ik kies deze teekens T_e en T_a, omdat ik als voorbeeld voor de hier besproken gedaante van het (p, T, x)-vlak aan de mengsels van ethaan en alcohol denk, waarvan de plooipuntsomstandigheden door Kuenen en Robson experimenteel bepaald zijn. Bij T_e zal dus de geheele top, waarvan P het plooipunt is, ingekrompen zijn, en het eenige spoor, dat, op den omtrek der (p, x)-figuur, nog over is van de bij lagere waarden van T aanwezige uitbuiging, is bij T_e teruggebracht tot een punt, waarbij de raaklijn horizontaal is, terwijl er daar ter plaatse een buigpunt in den overigens continu verloopenden omtrek der (p, x)-figuur aanwezig moet zijn. Dit is voor T gelijk aan T_a het geval voor het op den omtrek verdwijnende punt Q. Even als het experiment de waarden van T_e en T_a levert, doet het ook de waarden van x_e en x_a kennen, waarbij de punten P en Q op den omtrek komen te liggen. Voor temperaturen hooger dan T_e en lager den T_a hebben dus de omtrekken der $(p, x)_T$-figuren de complicaties verloren, die zij voor waarden van T tusschen T_e en T_a bezaten. Alleen is er nog een afwijking van de bekende lusvormige gedaante dezer figuren, bij temperaturen die nog weinig boven T_e of weinig beneden T_a liggen, te bespeuren doordat er buigpunten aanwezig zijn. Bij T_e en T_a zijn dus de complicaties verdwenen, die ik uitwendig zichtbare complicaties zal noemen. Maar alvorens wij kunnen zeggen het geheele (p, T, x)-vlak te kennen in al zijn bijzonderheden, waartoe ik ook de *verborgen* complicaties reken, moet de vraag beantwoord zijn of het verdwijnen der uitwendige complicaties ook tegelijk het verdwijnen der verborgen complicaties medebrengt — of niet misschien, als de uitwendige complicaties zijn verdwenen, de verborgene nog lang blijven bestaan. De figuren (1) en (2) maken duidelijk tusschen welke twee alternatieven gekozen moet worden. Volgens fig. (1) zou het verdwijnen der uitwendige complicaties ook het verdwijnen der verborgene medebrengen. Volgens fig. (2) bestaan, als de uitwendige complicaties verdwijnen, de verborgene nog. En zelfs als T boven T_e stijgt bestaan ze nog. Bij hoogere waarden van T maakt zich dan de verborgen complicatie los van den omtrek. De spinodale lijn — — — behoudt dan nog haar maximum en minimum, er zijn nog twee plooipunten aanwezig n.l. bij dat maximum en minimum. En eerst bij zekere waarde van T boven T_e gelegen, zijn dat maximum en minimum samengevallen tot een dubbel punt en de verborgen complicatie is op het punt van te verdwijnen.

Voor het punt Q komt een zelfde kwestie voor. Zijn bij T_a alle

complicaties verdwenen, of moet T beneden T_a dalen, vóór ook aan die zijde de verborgen complicaties verdwenen zijn.

Ik moet erkennen dat ik over dat punt lang in het onzekere geweest ben, gelijk uit het vergelijken van het antwoord dat ik nu op dat vraagpunt zal geven, met vroegere opmerkingen, die ik over de proeven van KUENEN en ROBSON gemaakt heb, blijken kan.

Volgens KORTEWEG's uitkomsten zal het ontstaan van een dubbel plooipunt steeds plaatsgrijpen op de spinodale lijn. Maar op zich zelve schijnt dit niet beslissend. Immers volgens beide figuren, zoowel in fig. 1 als in fig. 2, verdwijnt of ontstaat een dubbel plooipunt op een bestaande spinodale lijn. Maar in fig. 1 geschiedt dit bovendien op een bestaande binodale lijn. En nu is het KORTEWEG's meening, dat een dergelijk ontstaan van een dubbel plooipunt, nl. op een bestaande binodale lijn, een zoodanig bijzonder geval zou zijn, dat wij daartoe slechts in het uiterste geval besluiten moeten. Inderdaad is dit een argument, dat voor fig. 2 pleit, maar dat mij niet volkomen beslissend voorkwam. Immers, wie waarborgt ons, dat die zeer bijzondere omstandigheden hier niet voorkomen. Het is voornamelijk om dit punt tot beslissing te brengen, dat ik ook het verloop der $(p,T)_x$ lijnen heb nagegaan. En dit onderzoek heeft mij getoond, dat de bijzonderheden welke bij deze lijnen voorkomen zich niet verzetten tegen de aanname, welke tot fig. 2 voert — terwijl er zich moeielijkheden zouden voordoen, als men tot fig. 1 besluit.

Fig. 3 is dan ontworpen, onderstellende dat buiten de waarden van T_e en T_a nog verborgen complicaties aanwezig zijn. In deze figuur is in de eerste plaats in het (T,x)-vlak geteekend de projectie van de phasen, die bij den driephasendruk coëxisteeren, nl. de doorgetrokken lijn $DEAC$. Deze lijn stelt dus voor de meetkundige plaats van de punten $A'AA''$ der fig. 4, 5, 6 van de mededeeling van Maart 1905. De waarde van T voor het punt E is dus T_e, en voor het punt A heeft T de waarde van T_a. Dat deze gebroken lijn uit drie bijna rechte stukken bestaat is niet essentieel, wel is ondersteld dat zij in de punten E en A niet vloeiend van richting verandert.

In de tweede plaats is geteekend de projectie der plooipuntslijn —.—. Deze bestaat uit een gedeelte dat als de projectie van de punten P der figuren van Maart 1905 kan beschouwd worden, en wel het linker gedeelte tot aan het punt E. Het rechts gelegen deel van af het punt A stelt dan de projectie voor van de punten Q der figuren l. c. Al wat van deze lijn tusschen E en A ligt is projectie van de verborgen plooipunten.

Daar wij het eene dubbelplooipunt laten verdwijnen bij $T > T_e$, en het andere bij $T < T_a$, heeft dat middengedeelte nog links een

stuk dat naar hoogere waarde van T loopt nl. het stuk EM en rechts een gedeelte mA, dat evenzeer naar hoogere waarden van T loopt. Het overige gedeelte dezer plooipuntsprojectie-kromme, nl. het stuk Mm daalt dus met stijgende waarde van x. Dat deze plooipuntskromme een maximum- en een minimumwaarde bezit zal straks worden aangetoond. Dat middenstuk is de meetkundige plaats van de plooipunten R der fig. 4, 5, 6 l. c. Het gedeelte tusschen E en M, en evenzoo het gedeelte tusschen A en m is de projectie van het bovenste plooipunt der verborgen complicatie in de gevallen waarin deze nog bestaat òf boven T_e òf beneden T_a.

In de derde plaats is geteekend de driephasendruk. In de punten der lijn DE zijn dunnere lijnen evenwijdig aan de P-as getrokken, grooter wordend naarmate men het punt E nadert. De driephasendruk zelve is door — — — — aangegeven. Er moet natuurlijk voor gezorgd worden dat punten van den tak van den driephasendruk, welke boven EA ligt, en evenzoo van den tak welke boven AC ligt, aan den eisch beantwoorden, dat voor gelijke waarde van T de druk evengroot is voor de drie takken.

In de vierde plaats zijn voor enkele waarden van T doorsneden aangebracht evenwijdig aan het (p,x)-vlak, en van deze doorsneden de gedeelten geteekend welke met de stukken $A'PA$ en AQA'' der fig. 4, 5, 6 l. c. overeenkomen. Er moet dan natuurlijk voor gezorgd worden, dat de maxima der krommen boven de projectie der plooipuntslijn vallen. Het behoeft nauwelijks opgemerkt te worden dat, in elk geval zoolang T tusschen T_c en T_a ligt, de plooipuntsdruk voor den links gelegen tak, evenzoo voor den rechts gelegen tak grooter is dan de driephasendruk. Maar wil men met elkander vergelijken de waarde van den plooipuntsdruk en die van den driephasendruk bij gelijke waarde van x dan heeft men een andere constructie uit te voeren. Laat G een punt zijn van de projectie van den driephasendruk. Trekken wij de lijn GH evenwijdig aan de T-as, dan heeft H (een punt van de projectie der plooipuntslijn) dezelfde waarde van x, en boven H moet dus een punt gezocht worden van de plooipuntslijn zelve. Hoe hoog dat punt ligt, hangt af van de waarde welke de plooipuntsdruk voor deze waarde van x heeft. In het punt H is een eenigszins dikkere lijn evenwijdig aan de P-as getrokken, welke door haar lengte de grootte van dezen plooipuntsdruk zou moeten aangeven. Deze lengte is in de figuur onbepaald gelaten -- maar het is duidelijk, dat zij kleiner zal zijn dan het bedrag van den driephasendruk voor dezelfde waarde van x. Immers bij de waarde van T, zooals die voor het punt G is, is op de doorsnede voor de gekozen waarde van x, boven G de druk

gelijk aan den driephasendruk. De waarde van T voor het punt H is kleiner dan die van G. Tusschen deze twee waarden van T heeft de $(p,T)_x$-doorsnede van het (p,T,x)-vlak een continu verloop, en in zulk een $(p,T)_x$-lijn stijgt de druk met de temperatuur. Alleen in het geval dat het maximum van zulk een $(p,T)_x$-lijn aanwezig was, zou de druk boven H, dus de plooipuntsdruk, kleiner kunnen zijn dan die boven G. Maar in onze teekeningen zullen wij het meer algemeene geval onderstellen. De wijzigingen die het gevolg zouden zijn van het aannemen, dat in het hierbesproken gebied een maximumdruk aanwezig is, zouden weder talrijke nieuwe figuren noodig maken, en zullen wel zonder veel moeite aangebracht kunnen worden als het meer gewone geval begrepen is.

Volgens fig. 3 is er in zulke gevallen voor T_{pl} een maximum en een minimum, zoodat er dus waarden van x zijn, waarvoor $\frac{dT_{pl}}{dx}=0$ is. Voor een plooipunt is $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT}$ gelijk nul omdat het een punt der spinodale lijn is, en tegelijk $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT}$ gelijk nul.

De differentiaalvergelijking der spinodale lijn is

$$\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} dx + \left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{pT} dp - \left(\frac{d^2\eta}{dx^2}\right)_{pT} dT = 0. \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

De differentiaalvergelijking van de plooipuntskromme is

$$\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT} dx + \left(\frac{d^3 v}{dx^3}\right)_{pT} dp - \left(\frac{d^3\eta}{dx^3}\right)_{pT} dT = 0. \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Uit (1) volgt

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{Spin} = \frac{\left(\frac{d^2\eta}{dx_2}\right)_{pT}}{\left(\frac{d^2 V}{dx^2}\right)_{pT}}$$

Substitueert men deze waarde van $\frac{dp}{dT}$ in (2), dan vindt men

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{pl} = -\frac{\left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{pT}\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT}}{\left(\frac{d^3 v}{dx^3}\right)_{pT}\left(\frac{d^2\eta}{dx^2}\right)_{pT} - \left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{pT}\left(\frac{d^3\eta}{dx^3}\right)_{pT}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

en

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_{pl} = -\frac{\left(\frac{d^2\eta}{dx^2}\right)_{pT}\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT}}{\left(\frac{d^3 v}{dx^3}\right)_{pT}\left(\frac{d^2\eta}{dx^2}\right)_{pT} - \left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{pT}\left(\frac{d^3\eta}{dx^3}\right)_{pT}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Uit deze vergelijking (3) volgt dat $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{pl}$ gelijk 0 kan worden als $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = 0$ is. In dat geval is $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{pl}$ niet gelijk 0. Een dergelijk geval komt voor bij stoffen, waarbij geen driephasendruk voorkomt, als er een minimum kritische temperatuur bestaat. Dat dan voor het geval dat de binodale lijn zich splitst, er in dat splitsingspunt een buigpunt voor de isopiëst aanwezig is, is bekend. Ook dan bestaat er een dubbelplooipunt dat bij zekere temperatuur ontstaat of verdwijnt; maar dan is, ofschoon wij van een dubbelplooipunt kunnen spreken, niet de waarde van $\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT}$ gelijk 0.

In het geval, dat ons thans bezighoudt, is in het punt, waarin een dubbelplooipunt ontstaat of verdwijnt, de waarde van $\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT}$ wel gelijk nul, gelijk af te leiden is uit de fig. 1, 2, 3 l. c. Tusschen bepaalde waarden van p en bij behoorlijke waarden van T zijn er isopiësten, waarop $\frac{d^2\zeta}{dx^2}_{pT}$ viermaal gelijk 0 is. Op zulke isopiësten is dus $\frac{d^3\zeta}{dx^3}_{pT}$ driemaal en $\frac{d^4\zeta}{dx^4}_{pT}$ tweemaal gelijk 0. Men moet nu de waarde van p en T zoodanig kunnen kiezen, dat deze twee punten waarin $\frac{d^4\zeta}{dx^4}_{pT}$ gelijk 0 is, samenvallen. Daar dan ook twee waarden van x waarin $\frac{d^2\zeta}{dx^2}_{pT} = 0$ is, samenvallen, is een zoodanig punt een plooipunt. Voor zulke punten is $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT}$ en $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT}$ en $\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT}$ gelijk 0. Deze drie vergelijkingen bepalen dan de waarde van x, p en T, waarbij zulk een dubbelplooipunt verschijnt of verdwijnt.

Stellen wij in (3) en (4) de grootheid $\left(\frac{d^4\zeta}{dx^4}\right)_{pT}$ gelijk 0, dan zal èn $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{pl}$ èn $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{pl}$ evenzeer gelijk 0 zijn, waaruit dus ook volgt dat niet alleen de plooipuntstemperatuur, maar ook de plooipuntsdruk een maximum- en minimumwaarde vertoonen zal. Daar wij alleen het geval onderstellen dat $\frac{dp}{dT}$ positief is, zal voor beide krommen tegelijk maximumwaarde of tegelijk minimumwaarde aanwezig zijn. In de punten E en A is er dus ook voor de plooipuntskrommen geen maximum of minimum, en laat zich dat ook verwachten voor

de kromme der driephasentemperatuur, ofschoon dit misschien nog nader zou moeten onderzocht worden. Voor de door ons af te leiden eigenschappen is dit laatste evenwel niet van groote beteekenis.

Gaan wij er nu toe over de eigenschappen te beschrijven van de doorsneden van het (p, T, x)-vlak loodrecht op de x-as, of met andere woorden: den loop der $(p, T)_x$-lijnen.

Dan merken wij in de eerste plaats op, dat voor waarden van x beneden x_D en boven x_C de $(p, T)_x$-lijnen hun gewone gedaante zullen vertoonen zonder eenige complicatie. Voor waarden van x tusschen x_D en x_E, en evenzoo voor waarden van x tusschen x_A en x_C is er wel een complicatie in deze $(p, T)_x$-lijnen. Voor waarden van x tusschen x_D en x_E ligt de driephasentemperatuur hooger dan de plooipuntstemperatuur; het omgekeerde is het geval voor x tusschen x_A en x_C. Op zulke $(p, T)_x$-krommen komt dus het gewone plooipunt voor, maar bij een plooipunt vertoonen zulke krommen, op zich zelven beschouwd, geen enkele bijzonderheid. Maar er komt ook een punt op voor, waarbij de driephasendruk is bereikt, en in zulk een punt ondergaat de kromme een plotselinge verandering in richting. Daar voor elke waarde van x de lijn $DEAC$ slechts eenmaal ontmoet wordt komt die plotselinge richtingsverandering in een $(p, T)_x$-kromme slechts eenmaal voor. Hiermede is de uitwendige loop van zulk een doorsnede genoegzaam bepaald. Voorbij het punt van richtingsverandering zullen dus de punten waarvoor W_{21} en V_{21} gelijk 0 zijn tot een maximumwaarde aanleiding geven en tot een kritisch raakpunt. Maar wij beperken ons hier tot de wijzigingen die het gevolg zijn van de driephasenevenwichten.

In de punten, waarin zulk een plotselinge richtingsverandering voorkomt, begint echter een gedeelte van den inwendigen of verborgen loop van zulk een $(p, T)_x$-kromme, en de reeks van figuren (a, b, c, d enz.) geeft voor de waarden van x, waarbij de driephasen kromme ontmoet wordt, dezen verborgen loop aan. Op de $(p, T)_x$-lijn gezien vertoont zich zulk een punt als een strikpunt. Het van beneden komende gedeelte der kromme zet zich door het strikpunt heen voort — evenzoo het van boven komende gedeelte, terwijl een derde gedeelte aanwezig is dat de punten vereenigt, waarin dat voortloopen ophoudt. De temperatuur van het strikpunt wordt dus geheel bepaald door het punt waarin $DEAC$ door de gegeven waarde van x gesneden wordt. Maar de grootte van het verborgen gedeelte is zeer verschillend. Daar het buiten x_D en x_C geheel verdwenen is, is het voor waarden van x, slechts weinig grooter dan x_D of weinig kleiner dan x_C, slechts klein. Maar in de voornaamste plaats onderscheiden zich de verschillende verborgen gedeelten door het al of

niet bezitten van het plooipunt, en als zij dat bezitten, door de plaats, waar het voorkomt.

In het voorgaande is reeds opgemerkt dat voor waarden van x buiten x_E en x_A het plooipunt niet verborgen ligt. Maar voor alle waarden van x tusschen x_E en x_A ligt het op het verborgen gedeelte, dus op dat, wat, als men de $(p, T)_x$-lijn teekent, de strik zou kunnen genoemd worden. Dit blijkt onmiddellijk als men de $(p, x)_T$-figuren l. c. raadpleegt. Maar naar gelang van de waarde van x kan het plooipunt dan nog drieërlei plaats hebben. Of het kan liggen op dat gedeelte van de strik, dat als voortzetting van het onderste gedeelte der $(p, T)_x$-lijn kan beschouwd worden — of het kan liggen op den tak der strik, die de punten vereenigt waarin het voortloopen der beide door de strik loopende gedeelten ophoudt — of het kan liggen op het gedeelte dat als voortzetting van het van boven komende deel kan beschouwd worden.

Het eerste geval komt voor voor x tusschen x_E en x_M, het tweede geval als x ligt tusschen x_M en x_m en het derde geval als x ligt tusschen x_m en x_A. Heeft men dus een $(p, T)_x$-lijn geteekend, bijv. een der figuren uit de reeks (a, b, c, d enz.), en gaat men in zulk een deel, ook de strik volgend, steeds in dezelfde richting voort, dan volgt men de beweging die het plooipunt heeft als men x continu laat veranderen.

Daar een plooipunt steeds een punt is waar het stabiele en het labiele gebied aan elkander raken, zou het onjuist zijn te spreken van stabiele, metastabiele en labiele plooipunten. Maar als men let op de coëxisteerende phasen, waarbij het plooipunt behoort, dan zijn voor zulke phasen de vorige namen wel toepasselijk naar gelang van de beschreven ligging der plooipunten. Zoolang het plooipunt op het uitwendige gedeelte van het (p, T, x)-vlak ligt, zijn de coëxisteerende phasen in de nabijheid van het plooipunt stabiel; zoo lang het ligt op die gedeelten van de strik, die als verlenging van de uitwendige takken kunnen beschouwd worden, zijn de coëxisteerende phasen in de niet onmiddellijke nabijheid van het plooipunt, metastabiel, en ligt het plooipunt op het overige gedeelte van de strik, dan zijn de coëxisteerende phasen, in de nabijheid van het plooipunt labiel.

In de reeks der figuren (a, b, c, d enz.), is behalve de strik der $(p, T)_x$-kromme en de plaats van het plooipunt, bovendien de loop der spinodale lijn aangegeven. Deze spinodale lijn is de doorsnede van het spinodale vlak met het platte vlak dat de gekozen waarde van x heeft. Alle punten van den strik, welke beneden de spinodale lijn liggen, stellen labiele phasen voor, en welke er boven liggen

metastabiele of stabiele. Zoo is bijv. in fig. 4, waarin het plooipunt op den teruggloopenden tak van den strik ligt, de spinodale lijn een lijn welke den strik nog in twee andere punten snijdt. In overeenstemming met de figuren 4, 5, 6 l.c. zijn de snijpunten door de letters D en C aangeduid. Door in deze figuren de temperatuur te doen stijgen, brengt men het punt C links, en bij daling der temperatuur gaat D rechts bewegen, waardoor zij in het gekozen x-vlak kunnen komen.

Leidt men uit een $(p, T)_x$-lijn voor een gekozen waarde van x, die af, welke bij een waarde van $x + dx$ behoort, dan moet men voor elke waarde van T de waarde van $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$ kennen.

Is $\left(\frac{dp}{dx}\right)$ gelijk 0, dan zal de $(p,T)_x$-lijn voor de waarden x en $x + dx$, een gelijke waarde voor p bezitten. Teekent men zoowel de $(p,T)_x$-lijn als de lijn $(pT)_{x+dx}$, gelijk in de figuren 4, 5 en 6 is geschied, dan zal er doorsnijding van deze twee (p,T)-lijnen plaats grijpen in al de punten waarin $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$ gelijk 0 is. In de genoemde figuren is de lijn voor $x + dx$ voorgesteld door —— . —— ., en nu zullen de twee (p,T)-lijnen elkander doorsnijden overal waar de spinodale lijn de eerste (p,T)-lijn snijdt, tengevolge van de eigenschap, dat voor coëxisteerende phasen $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$ gelijk 0 is, als $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT}$ gelijk 0 is. Ook in het punt, waar de spinodale lijn de $(p,T)_x$ raakt, dus in het plooipunt, heeft zulk een doorsnijding van de twee opvolgende $(p,T)_x$-lijnen plaats. Dit mag reeds als bekend ondersteld worden, uit de eigenschappen van een $(p,T)_x$-lijn, als er geen complicaties door verborgen evenwichten bestaan. Misschien zou men verwachten, dat in een plooipunt, waarin behalve $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT}$ ook $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT}$ gelijk 0 is, tweemaal snijding en dus raking zou plaats hebben. Ontwikkelt men echter de vergelijking, welke de waarde van $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$ leert kennen, n.l.

$$v_{21}\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T = (x_2 - x_1)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^2}\right)_{pT}$$

voor het geval van een plooipunt in den vorm:

$$\left(\frac{d^2 v_1}{dx_1^2}\right)_{pT}\frac{(x_2-x_1)^2}{2}\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T = (x_2-x_1)\left\{\frac{(x_2-x_1)^2}{2}\left(\frac{d^4\zeta}{dx_1^4}\right)_{pT}\right\}$$

of

J. D. VAN DER WAALS. De gedaante der doorsneden van het saturatie-vlak loodrecht op de x-as, ingeval er tusschen twee temperaturen driephasen-druk bestaat.

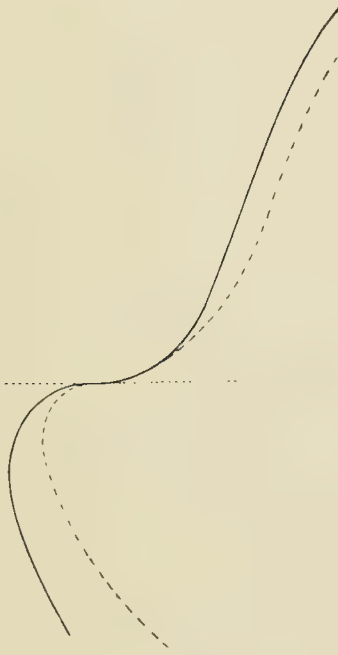


Fig. 1.

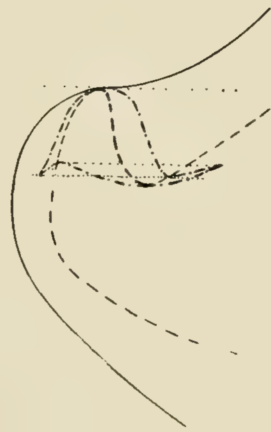
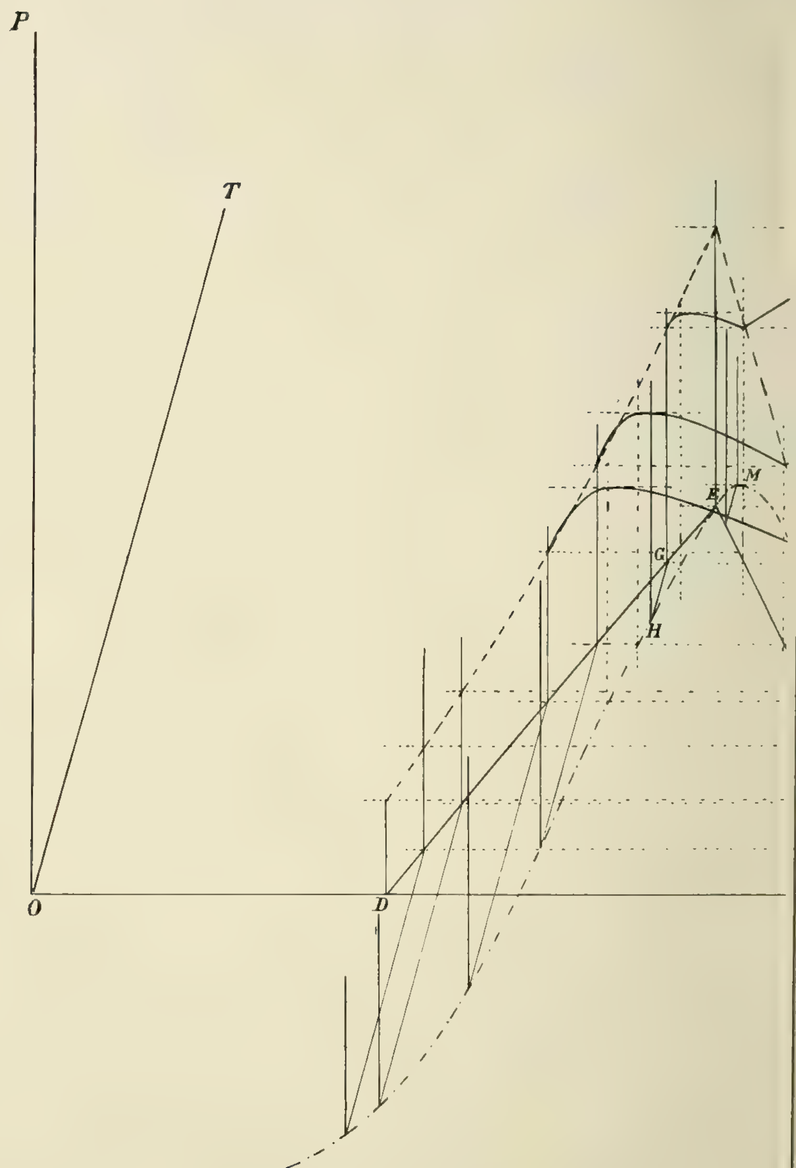
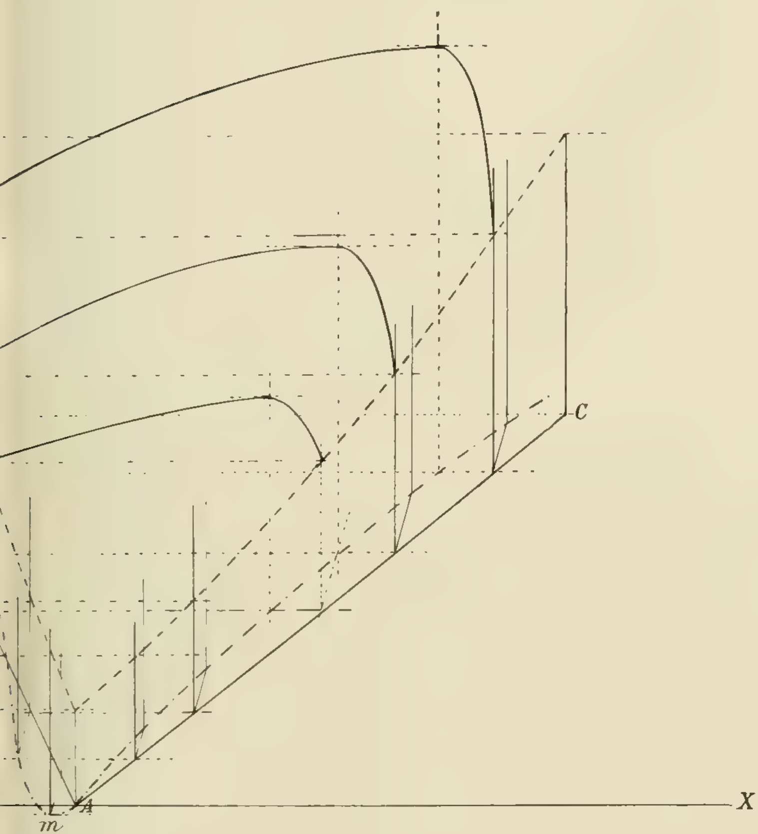


Fig. 2


P
T
O
D
G
H
E
M
Fig

aturatievlak loodrecht op de x-as,



J. D. VAN DER WAALS. De gedaanten der doorsneden van het saturatievlak loodrecht op de x-as, ingeval er tusschen twee temperaturen driephasendruk bestaat.

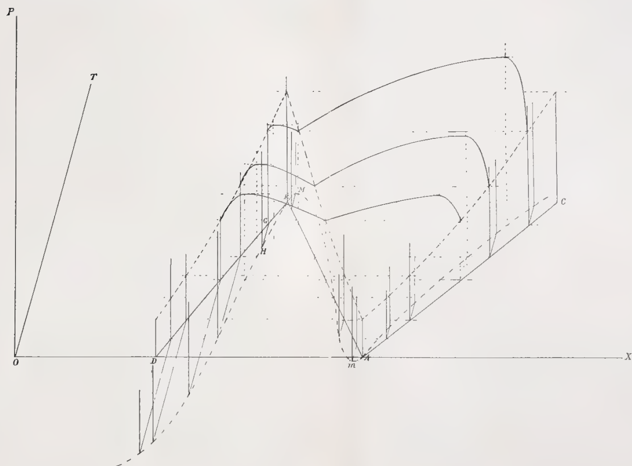


Fig. 3.

D. VAN DER WAALS. De gedaanten der doorsneden van het saturatievlak loodrecht op de x-as ingeval er tusschen twee temperaturen driephasendruk bestaat.

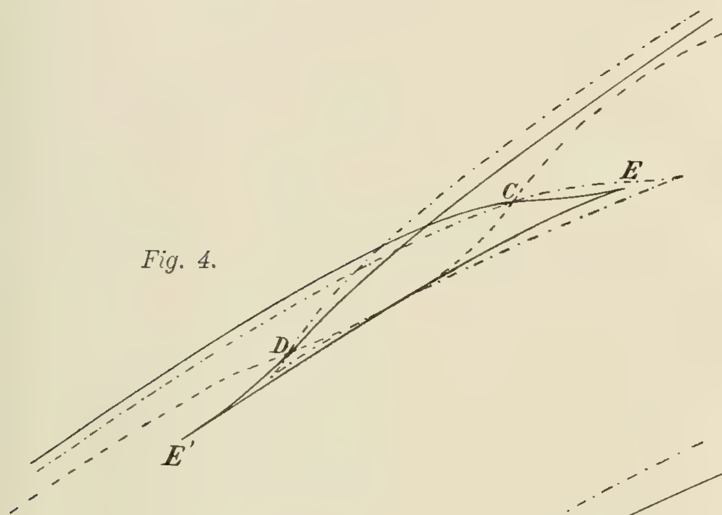


Fig. 4.

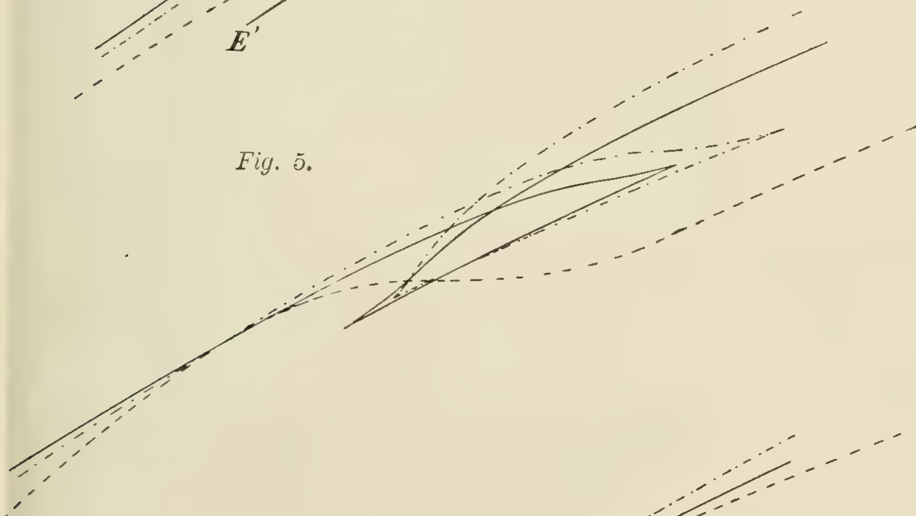


Fig. 5.

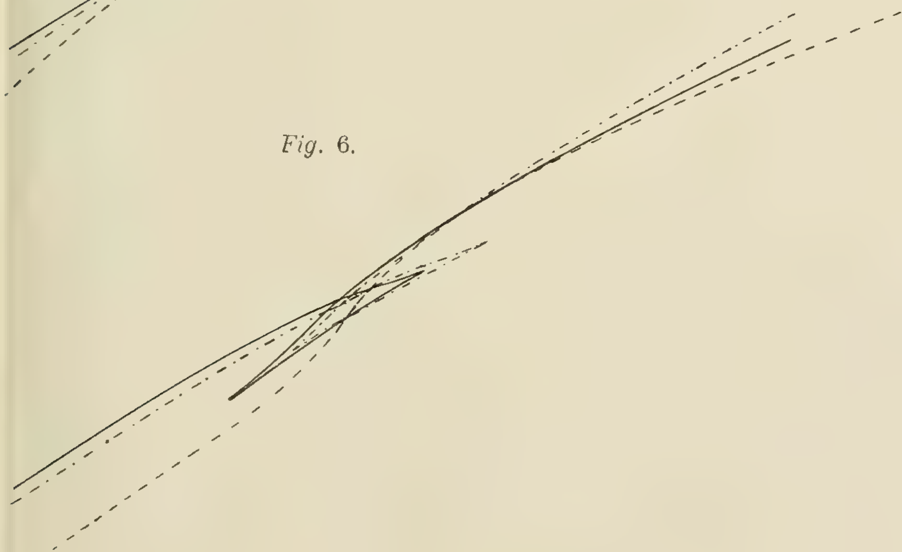


Fig. 6.

a

e

b'

f'

J. D. VAN DER WAALS. De gedaanten der doorsneden van het saturatievlak loodrecht op de x-as, ingeval er tusschen twee temperaturen driephasendruk bestaat.



Fig. 7

$$\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T = (x_2 - x_1)\frac{\left(\frac{d^4\zeta}{dx_1^4}\right)_{pT}}{\left(\frac{d^2v_1}{dx_1^2}\right)_{pT}}$$

dan blijkt, dat in het geval van een plooipunt, de grootheid $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$ slechts éénmaal gelijk 0 is, wegens den factor $x_2 - x_1$.

Tot nadere toelichting van de reeks der figuren (a, b, c enz.) zij hier opgemerkt, dat het eerste 4-tal nl. a tot d geldt voor waarden van x gelegen tusschen een punt halverwege x_E en x_A en het punt E zelf, terwijl x zich beweegt naar steeds kleinere waarde. Fig. d geldt dan voor x_E. Het tweede 4-tal geldt voor x tusschen x_E en x_D, en Fig. g is de voorstelling voor $T = T_{tr}$.

De overige figuren (b', c' enz.), gelden voor waarden van x ter rechterzijde gelegen. Fig. g' is aan de rechterzijde de voorstelling voor $T = T_{tr}$, en fig. d' geldt voor $x = x_A$.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan over: „*De $T, (x)$-evenwichten van vaste en fluïde phasen bij veranderlijke waarden van den druk.*"

In twee mededeelingen October en November 1903 heb ik bediscussieerd en in teekening gebracht voor het geval van evenwicht tusschen een vaste en een fluïde phase 1°. de (p, x)-figuren bij standvastige waarde van T en 2°. de (p, T)-figuren bij standvastige waarde van x. Er bleef dus over de behandeling en discussie der (T, x)-figuren bij standvastige waarde van p. Ik heb de derde mededeeling, waarin deze laatste figuren besproken moesten worden, echter achterwege gelaten, ten eerste omdat zij onmiddellijk uit de andere mededeelingen over het behandelde evenwicht kunnen afgeleid worden, en ten tweede om niet den schijn aan te nemen, als wilde ik te groot gewicht toekennen aan de verborgen evenwichten, waardoor er continuiteit komt tusschen de evenwichten welke waargenomen kunnen worden en die zonder deze discontinu schijnen. Toch zouden er wel bijzonderheden ter sprake komen, welke niet van belang ontbloot zijn — en naar aanleiding van vragen van Dr. SMITS, over onderwerpen, waarbij dergelijke bijzonderheden voorkomen, heb ik op zijn verzoek, ten minste de voornaamste gevallen kort willen bespreken.

De differentiaalvergelijking, zie de vorige mededeelingen, heeft voor standvastige waarde van p den volgenden vorm:

$$(x_s - x_f)\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2{}_f}\right)_{pT} dx_f + \frac{w_{sf}\, dT}{T} = 0.$$

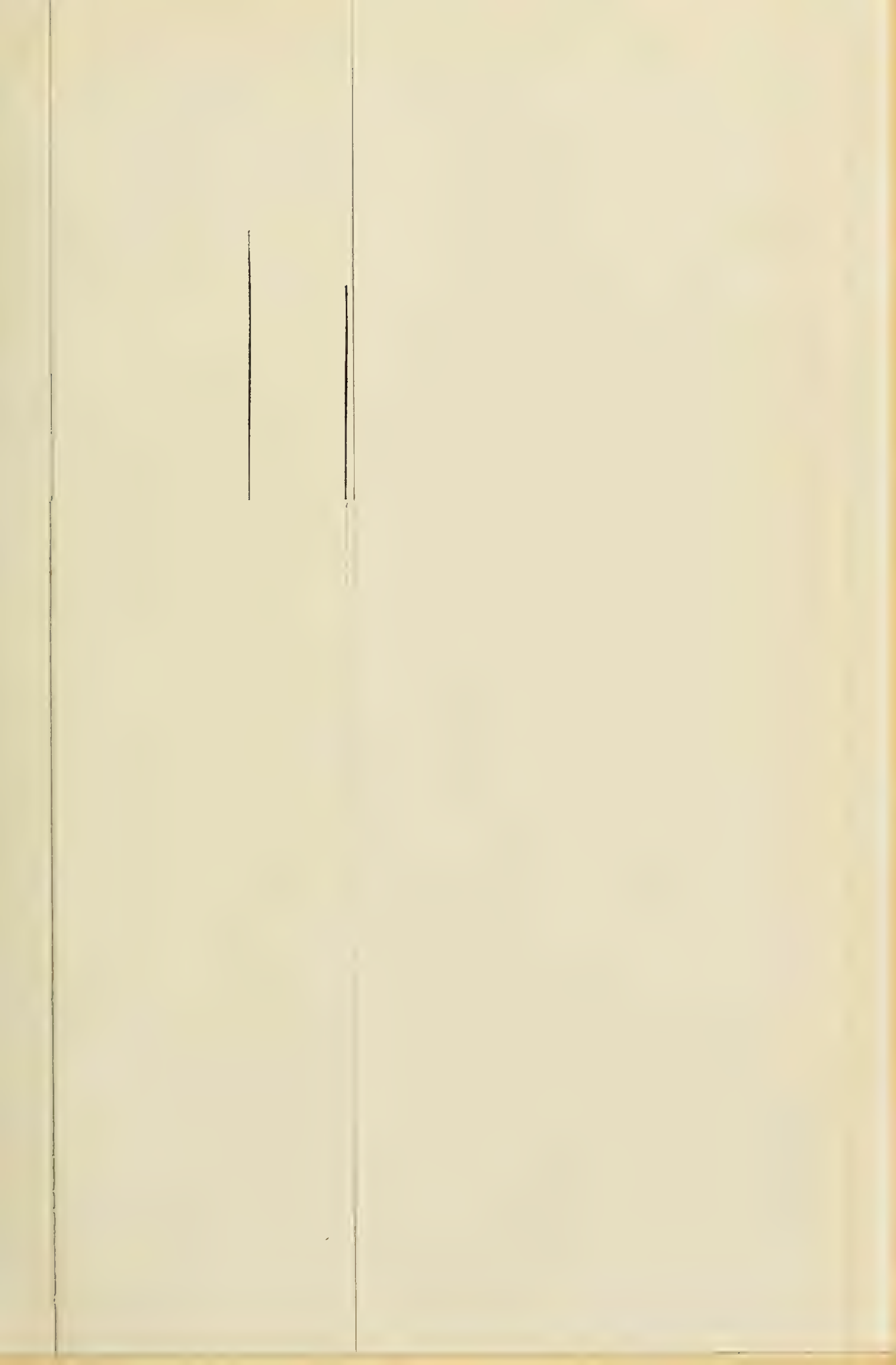
Denken wij ons de $(T,x)_p$-lijn der fluïde evenwichten onderling geconstrueerd. Is de tweede component vluchtiger dan de eerste, dan dalen de beide takken dezer lijn. In fig. 1 is deze (T,x)-lijn aan de zijde van den tweeden component gesloten; er wordt dus ondersteld, dat de gekozen druk ligt boven den kritischen druk van dezen component. Verder is in fig. 1 geteekend de lijn der fluïde phasen, welke met het vaste lichaam coëxisteeren. Voor zoover deze phasen liggen binnen de lijn der fluïde evenwichten, zijn zij niet of moeilijk te verwezenlijken. In fig. 1 is ondersteld, dat de omstandigheden zoo gekozen zijn, dat deze lijn tweemaal door het fluïde evenwichtsgebied gaat — zooals bij lagere drukkingen en dus ook lagere temperaturen regel is.

Stijgt de waarde van den druk, en dus ook de waarde van T, dan stijgt de lijn der fluïde evenwichten onderling, terwijl zij tegelijk van vorm verandert. Ook de lijn der evenwichten met de vaste phase stijgt met p, maar veel geringer, ten minste aan den kant der vloeistof-evenwichten. Nu is in fig. 1 aan den druk zoodanige waarde toegekend, dat er nog twee verschillende driephasenevenwichten bestaan, terwijl in fig. 2 aan p een waarde is toegekend, waarbij het vaste lichaam coëxisteert met een plooipuntsphase der fluïde evenwichten — zoodat boven dien druk de lijn der evenwichten van de vaste phase nog slechts eenmaal heengaat door het gebied der evenwichten van de fluïde phase onderling. In fig. 3 is p zoover gestegen dat weder evenwicht is voor het vaste lichaam met een plooipuntsphase.

Bij nog hoogere waarde van p bestaan er geen driephasenevenwichten meer en heeft zich de lijn voor de evenwichten van het vaste lichaam met een fluïde phase geheel losgemaakt van de lijn voor de evenwichten der fluïde phasen onderling.

In de beide vroegere mededeelingen over dit onderwerp l. c. heb ik de waarde van $\frac{d^2\zeta}{dx^2{}_{pT}}$ en w_{sf} bediscussieerd, en voor meerdere bijzonderheden over den loop der $(T,x)_p$-lijnen verwijs ik daarheen.

Maar een enkel bijzonder punt, bij deze lijnen voorkomende voor het geval dat de beide evenwichtsvlakken, n.l. het (p,T,x)-vlak voor de fluïde evenwichten onderling en dat voor de evenwichten van de vaste phase met een fluïde phase, elkander loslaten, bij een waarde



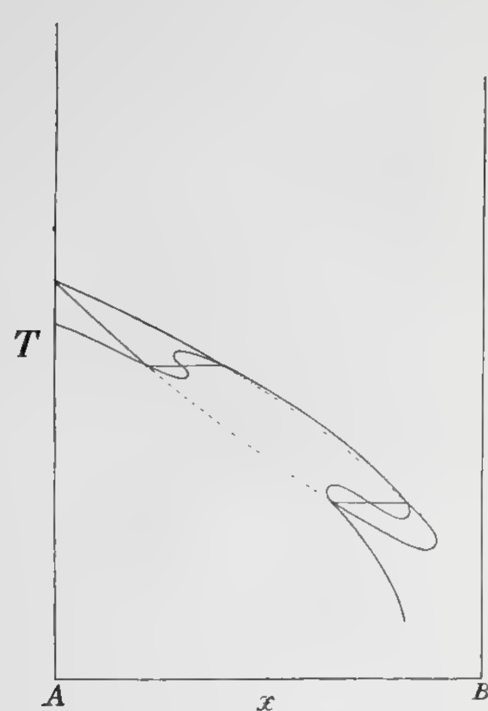


Fig. 1

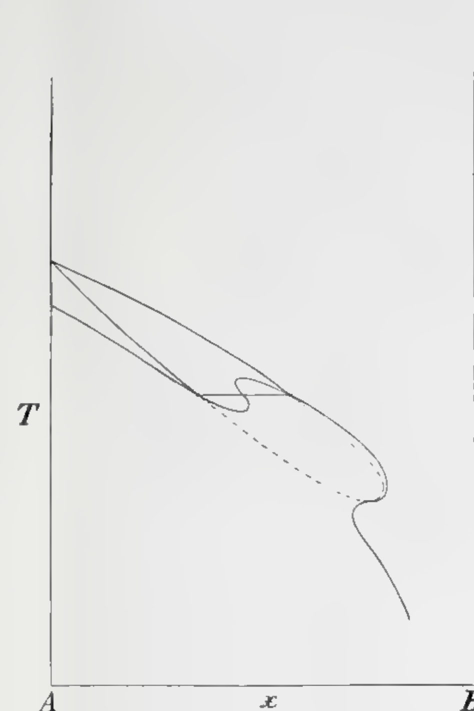


Fig. 2.

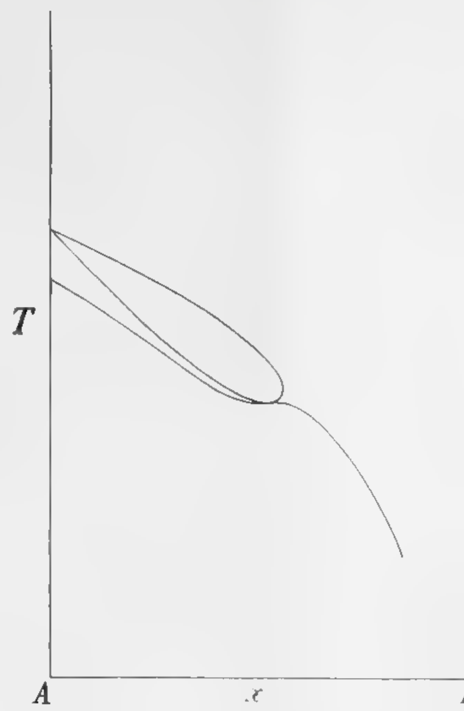


Fig 3.

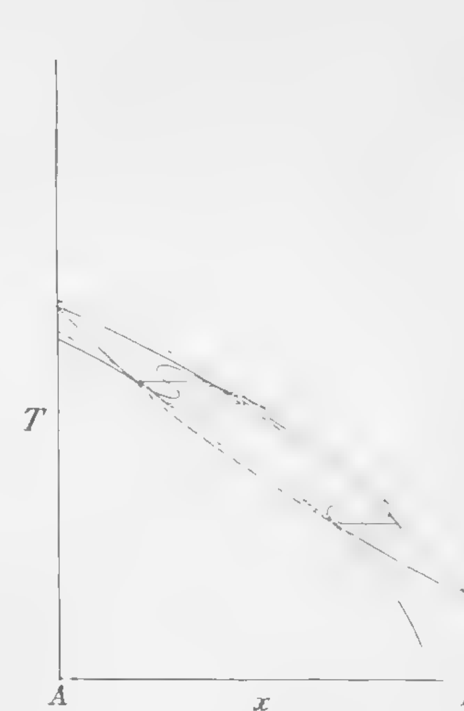


Fig. 4

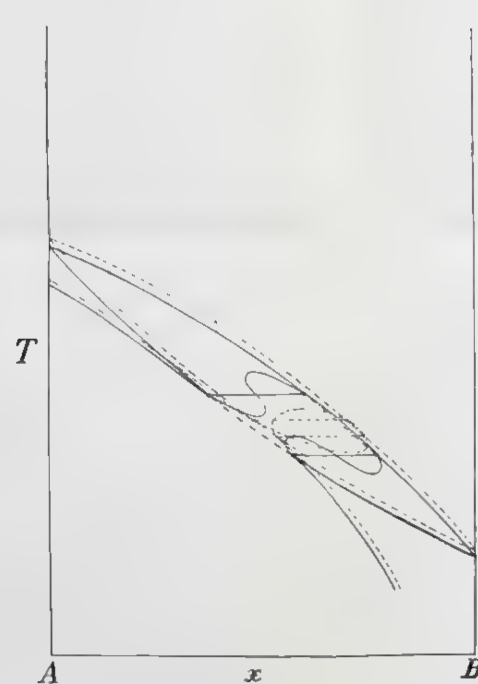


Fig. 5.

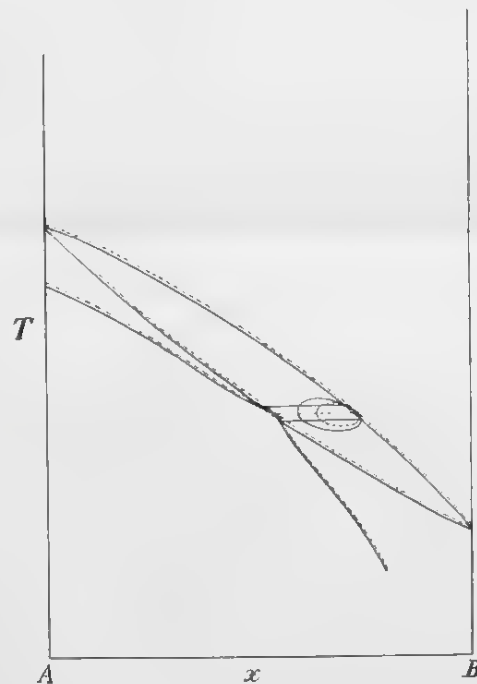


Fig 6

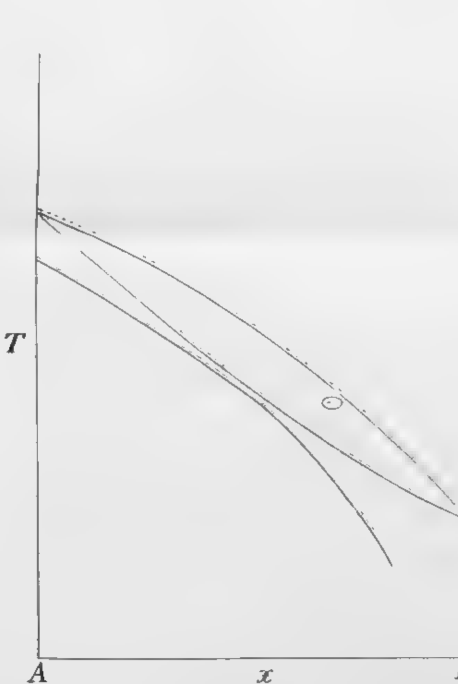


Fig 7

van T en p beneden die der plooipunten, wil ik hier nog bespreken. Daarop hebben betrekking de figuren 4, 5, 6 en 7. In dat geval zullen de beide doorgangen van het evenwicht der vaste phase door het gebied der fluïde phasen, bij zekeren druk elkander ontmoeten in een punt der spinodale lijn aan den vloeistofkant, en dan samenvloeien tot één enkele lijn. In dit geval wordt het ontmoetingspunt een dubbelpunt, en bij nog hoogere waarde van p snoert zich een gedeelte af, zooals dit in fig. 6 geteekend is, om bij nog hoogere waarde van p samengetrokken te zijn tot een enkel punt, gelegen op de spinodale lijn aan den dampkant.

In deze teekeningen is nog ondersteld dat de beide takken der spinodale lijn, ook in een (p,x,T)-oppervlak, liggen binnen de grenzen van zulk een oppervlak. Bij hooge temperaturen, en in de nabijheid van een plooipunt is dat dan ook het geval. Bij lagere temperaturen echter beweegt zich de tak der spinodale lijn, die in een (v,x,T)-figuur aan de vloeistofzijde ligt, in een (p,x,T)-figuur naar den dampkant, en treedt zelfs vèr naar buiten. Evenzoo beweegt zich de tak der spinodale lijn, die in een (v,x,T)-figuur aan den dampkant behoort, in een (p,x,T)-figuur naar den vloeistofkant, om bij lage temperaturen geheel naar buiten getreden te zijn.

Dit is het gevolg daarvan, dat door de waarde van x en T een phase slechts ondubbelzinnig bepaald is, als bovendien de waarde van v gegeven is. Geeft men de waarde van p, dan kunnen door deze waarde drie verschillende phasen worden aangeduid. Op de behandeling der complicaties, welke hiervan het gevolg zijn, zal ik echter nu niet nader ingaan. Alleen wil ik hierbij aanstippen, dat het punt, waar in fig. 7 de verborgen evenwichten verdwijnen, op een geheel andere plaats kan liggen, dan dit in fig. 7 het geval is.

Natuurkunde. — De Heer Van der Waals biedt namens den Heer Dr. A. Smits een mededeeling aan „*Over de verborgen evenwichten in de p-x-doorsneden van een binair stelsel tengevolge van het optreden van vaste stoffen*".

(Mede aangeboden door den Heer P. Zeeman).

1. Van der Waals[1]) heeft voor eenigen tijd aangetoond, dat bij een binair stelsel (A, B) één van de twee p-T-lijnen voor den driephasendruk n.l. die, welke van het eutectische punt naar de hoogstsmeltende stof (B) loopt, iets bijzonders kan vertoonen.

[1]) Verslag Koninkl. Akad. 31 Oct. (1903). 439.

Het bleek n.l. dat deze *p-t*-lijn dicht bij het tripelpunt de richting van de smeltlijn (van *B*) moet hebben.

Daar nu voor de meeste stoffen $v_l > v_s$ of m. a. w. de stof zich bij het smelten uitzet, heeft een druksverhooging in den regel een smeltpuntsverhooging tengevolge.

Geven wij in de *p-t*-projectie, Fig. 1, het tripelpunt van de stof *B* door *d* aan, dan zal dus de smeltlijn *d g* in de meeste gevallen van uit het tripelpunt naar rechts loopen, en daar de drie-phasenlijn *c d* dicht bij *d* de richting van *d g* moet hebben, zal deze driephasenlijn de bijzonderheid moeten vertoonen, dat zij niet alleen een drukmaximum, maar ook een temperatuur-maximum bezit, zooals in Fig. 1 op overdreven wijze is aangegeven.

2. Daar, zooals in de tweede verhandeling nader zal worden uiteengezet, bij een dissocieerende verbinding het zelfde verloop op grootere schaal kan optreden, en dit gedeelte van de drie-phasenlijn bij verbindingen juist het belangrijkst is, kwam het mij wenschelijk voor de *p-x*-doorsneden van af het tripelpunt naar hoogere temperaturen voor het zooeven besproken eenvoudige geval na te gaan, om daarna de verbindingen te behandelen.

3. De *p-x*-doorsneden bij het tripelpunt, en bij een temperatuur iets daarboven zijn aangegeven in Fig, 2.

Zooals uit Fig. 1 volgt, heeft er, van lagere temperatuur komende, bij het tripelpunt voor het eerst een dubbele snijding van de driephasenlijn plaats en een gevolg daarvan is, dat er behalve bij den tripelpuntsdruk ook nog bij een veel hoogeren druk drie phasen kunnen optreden. Dit geval wordt door de *p-x*-doorsnede, met de temperatuur t_1 overeenkomende, in Fig. 2 nader gepreciseerd. De laagste driephasendruk of de tripelpuntsdruk wordt aangegeven door het punt *g*, waar de vloeistoflijn *a c g*, de damplijn *a e g* en de oplosbaarheids-isotherm *f c e g* samenkomen.

De tweede driephasendruk wordt aangegeven door de lijn *e c s* en is aanmerkelijk hooger gelegen. De coëxisteerende phasen hebben hier verschillende samenstelling en worden aangegeven door *e*, *c* en *s*. Hierin is *c* de verzadigde vloeistofphase en *e* de dampphase, welke met de vaste phase *s* coëxisteeren.

Gaan wij van deze drie phasen uit en verlagen wij bij constante temperatuur den druk, dan komen wij, zooals Fig. 1 aangeeft, in het gebied voor vast *B* + damp. Beneden den driephasendruk *e c s* en boven den tripelpuntsdruk van *B*, kan dus in stabielen toestand naast vast *B* alleen damp voorkomen, en de lijn, die de dampen

aangeeft, welke met vast B kunnen coëxisteeren is de onderste tak der continue oplosbaarheids-isotherm n. l. $e\,g$.

De lijn $a\,c$ geeft aan de onverzadigde vloeistoffen, coëxisteerende met de dampen op de lijn $a\,e$ gelegen. De lijnen $c\,g$ en $e\,g$ geven metastabiele toestanden aan n. l. oververzadigde oplossingen met hunne coëxisteerende dampen. De kromme $c\,f$, het bovenste stuk der oplosbaarheids-isotherm, geeft aan de met vast B coëxisteerende vloeistoffen.

De tweede p-x-doorsnede, in Fig. 2 geteekend, correspondeert met een iets hoogere temperatuur t_2. Wij zijn nu boven de tripelpuntstemperatuur en de onderste driephasendruk is nu geen tripelpuntsdruk, doch volkomen vergelijkbaar met den bovensten driephasendruk. Een gevolg hiervan is, dat wij nu beneden den ondersten driephasendruk een afspiegeling krijgen van hetgeen boven den hoogsten driephasendruk plaats heeft. De oplosbaarheids-isotherm f_1 c_1 e_1 e'_1 c'_1 f_1' snijdt als het ware een stuk uit het gebied voor vloeistof + damp, waardoor tusschen de twee daarbij optredende driephasendrukken, aangegeven door de lijnen $e_1\,c_1\,s_1$ en $e'_1\,c'_1\,s'_1$, in stabielen toestand, alleen vast B met damp coëxisteeren kunnen. De lijn $c'_1\,f_1'$ geeft nu, evenals $c_1\,f_1$, de met vast B coëxisteerende vloeistoffen aan en het stuk $e_1\,e'_1$ de met vast B coëxisteerende dampen.

Wat nu het geheele verloop van de oplosbaarheids-isotherm aangaat, valt er op te merken, dat deze lijn nu twee maxima, twee minima en vier vertikale raaklijnen bezit. Voor het stuk f_1 c_1 e_1 liggen de raakpunten der vertikale raaklijnen in het metastabiele of stabiele gebied, terwijl zij voor het tweede stuk e'_1 c'_1 f''_1 in het labiele gebied gelegen zijn.

Bij hoogere temperaturen komen, zooals uit fig. 1 te zien is, de twee driephasen-drukken steeds dichter en dichter bij elkaar om tenslotte saam te vallen.

Gaan wij deze verandering in de p-x-doorsnede na, dan blijkt het, dat de punten e_1 en c_1 zich omlaag en tegelijk naar rechts bewegen, terwijl de punten e'_1 en c'_1 zich omhoog en naar links verplaatsen. Wat de punten a_1 en g_1 aangaat, deze bewegen zich bij temperatuursverhooging omhoog.

Het eind van deze verschuivingen moet natuurlijk, zooals zooeven gezegd is, dit zijn, dat bij de maximum-temperatuur der driephasenlijn (zie Fig. 1) de twee driephasendrukken aan elkaar gelijk worden en de punten c_1 en c'_1 evenals e_1 en e'_1 samenvallen, waarbij de oplosbaarheids-isotherm de vloeistoflijn niet meer snijdt, doch juist raakt in het punt waar c_1 en c'_1 zijn saamgevallen, waarna geen

driephasendruk meer mogelijk is en de oplosbaarheids-isotherm zich van de vloeistoflijn heeft losgemaakt.

Hoewel dit alles zeer eenvoudig lijkt, leverde de teekening der tusschenstadia bezwaren op, welke Prof. v. D. WAALS zoo welwillend was voor mij weg te nemen, door eenige *T-x*-doorsneden, correspondeerende met drukkingen resp. kleiner, gelijk en grooter dan de maximum-driephasendruk, waarin juist dezelfde opeenvolging van toestanden voorkomen, mij ter inzage te geven[1]).

Wat in de figuren 3, 4 en 5 in overeenstemming hiermede is geteekend, kan op de volgende wijze in woorden worden gebracht.

Wanneer de twee driephasendrukken elkaar zóóver zijn genaderd, dat de twee takken van de oplosbaarheids-isotherm elkaar *zouden raken*, dan heeft er *snijding* plaats en wij krijgen een lijn, zooals die in Fig. 3 door $f_1\, c_1\, e'_1\, e_1\, c'_1\, f'_1$ is aangegeven. Oogenblikkelijk daarna d. w. z. bij iets hoogere temperatuur heeft er, zooals in Fig. 4 is aangegeven, een afsnoering plaats en wij krijgen twee oplosbaarheids-isothermen; de eene is $f\, c\, c'\, f'$ en de andere vormt een gesloten lijn $e\, e'\, d$, welke voor een deel ($e\, e'$) door het stabiel gebied loopt.

Bij de maximumtemperatuur der driephasenlijn zijn de twee driephasendrukken $e\, c\, s$ en $e'\, c'\, s'$, zooals in de doorsnede, overeenkomende met de temperatuur t_6, in Fig. 4 is aangegeven, saamgevallen, en de oplosbaarheids-isotherm $f_1\, c_1\, f_1'$ *snijdt* nu niet meer de vloeistoflijn, doch *raakt* slecht in het punt c_1.

Dit eene punt uitgezonderd, loopt zij dus in haar geheel door het stabiele gebied. De andere *gesloten* tak *snijdt* nu ook de damplijn niet meer, doch *raakt* haar slechts in e_1; verder is deze tak door verplaatsing van het punt d naar d_1, in zijn geheel ingekrompen. Deze tweede tak der oplosbaarheids-isotherm ligt dus bij de maximum-driephasen-temperatuur gedeeltelijk in het labiele en gedeeltelijk in het metastabiele gebied.

Bij een temperatuur iets boven de maximum-temperatuur der driephasenlijn, t_7, is, zooals in Fig. 5 is aangegeven, de oplosbaarheids-isotherm $f\, f'$ geheel los van de vloeistoflijn; de gesloten tak heeft zich eveneens van den damptak los gemaakt en is daarbij nog verder ingekrompen. Bij de temperatuur t_8 is de afstand tusschen de oplosbaarheids-isotherm $f_1\, f'_1$ en de vloeistoflijn toegenomen en is de gesloten tak, na zich tot een punt saamgetrokken te hebben, verdwenen.

4. In de figuren 6, 7 en 8 heb ik de *v-x*-doorsneden van de *v-x-t*-ruimtevoorstelling geteekend voor het hier besproken geval; zij volgen onmiddellijk uit de *v-x*-doorsneden, welke het vorige jaar door mij zijn gegeven[2]).

---

[1]) Zie voorafgaande verhandeling van VAN DER WAALS.
[2]) Verslag Koninkl. Akademie, 30 Jan. 1904.

De met doorgetrokken lijnen in Fig. 6 aangegeven doorsnede geldt voor de tripelpuntstemperatuur t_1. Daarin is $a\,e\,c\,b$ het gebied voor vloeistof + damp, $e\,h\,c$ de driephasendriehoek, $h\,e\,d$ het gebied voor vast B + damp, $b\,c\,f\,m$, het vloeistof-gebied en $c\,h\,n\,f$ het gebied voor vast B + vloeistof.

De lijn voor vast-fluïde of de oplosbaarheids-isotherm, $d\,e\,c\,f$, ontmoet den metastabielen damptak $e\,d$ juist op de lijn voor de stof B, omdat bij de tripelpuntstemperatuur van B de damp, die in evenwicht is met vast B, volkomen dezelfde is als die, welke in evenwicht is met vloeibaar B.

Bij een iets hoogere temperatuur snijdt de lijn voor vast-fluïde de damp- en vloeistoflijn elk tweemaal, evenals in de p-x-doorsnede het geval was. De lijn voor vast-fluïde heeft dan een gedaante als in fig. 6 door de stippellijn $f_1\,c_1\,e_1\,e'_1\,c'_1\,f'_1$ is aangegeven [1]). Deze lijn snijdt, evenals in de p-x-doorsnede, een stuk uit het vloeistof-damp-gebied, zoodat wij krijgen twee gescheiden gebieden voor vloeistof en damp n.l. $a_1\,e_1\,c_1\,b_1$ en $e'_1\,d_1\,h_1\,c'_1$. Verder brengt deze eigenaardige ligging mede het bestaan van twee driephasen-driehoeken n.l. $c_1\,e_1\,g_1$ en $c'_1\,e'_1\,g_1$, waartusschen het gebied voor vast B + damp $g_1\,e_1\,e'_1$ is gelegen, twee vloeistofgebieden $b_1\,c_1\,f_1\,m$ en $h_1\,c'_1\,f_1'$ en twee gebieden voor vast B + vloeistof nl. $g_1\,c_1\,f_1$ en $g_1\,c'_1\,f_1'$.

Bij temperatuursverhooging krijgt de lijn voor vast B + fluïde de gedaante van een lus, zooals in fig. 7 door de lijn $f\,c\,e'\,e\,c'\,f'$ is aangegeven; oogenblikkelijk daarop volgt afsnoering en splitsing in twee takken, n.l. in de lijn $f'_1\,c'_1\,c_1\,f_1$, en in de gesloten lijn $e_1\,e'_1\,o$. Bij de maximum-driephasentemperatuur (fig. 8) raakt de lijn $f\,c\,f'$ aan de vloeistoflijn en de gesloten lijn $e\,o\,e$ aan de damplijn. Boven deze temperatuur laten beide lijnen van de vloeistof resp. damplijn los en de gesloten lijn $e_1\,o_1\,e_1$ verdwijnt als punt in het metastabiele-gebied.

5. Fig. 9 stelt voor het meest interessante deel der projectie van de p-t-x-ruimtevoorstelling op het p-t-vlak voor het geval dat, zooals bij *aether* en *anthrachinon*, de plooipuntskromme de oplosbaarheidslijn ontmoet. In deze fig. is nu buitendien nog de mogelijkheid ondersteld, dat de tweede plooipuntstemperatuur t_2 van een verzadigde oplossing boven de tripelpunts-temperatuur t_3 ligt. Fig. 10 geeft nu voor dit geval de p-x-doorsneden, met de temperaturen t_1 en t_2 (zie fig. 9) overeenkomende, weer.

De doorsnede voor t_1 verschilt van de tweede doorsnede in Fig. 2

[1]) Bij een temperatuur zeer weinig hooger dan de tripelpuntstemperatuur zal een gedeelte van de tak $e'_1\,c'_1\,f'_1$ buiten de lijn voor B vallen.

alleen hierin, dat de vloeistoftak continu overgaat in den damptak met het punt K tot plooipunt. Gaan wij nu naar lagere temperaturen, dan wordt de onderste driephasendruk kleiner en de bovenste grooter, terwijl de plooipuntsdruk daalt. Tengevolge van deze laatste twee veranderingen komen de punten e, c en K steeds dichter bij elkaar, en zijn we tot de temperatuur t_2 gedaald, dan zijn de punten e, c en K saamgevallen of m. a. w. de bovenste driephasendruk is een plooipuntsdruk geworden; van deze omstandigheid wordt in de p-x-doorsnede, overeenkomende met de temperatuur t_2, in fig. 10 geteekend, rekenschap gegeven.

Bij de temperatuur t_3, de tripelpuntstemperatuur, waarvoor hier geen p-x-doorsnede is geteekend, omdat zij onmiddellijk uit die voor t_2 volgt, is de overgebleven onderste driephasendruk tripelpuntsdruk geworden en zijn de punten e'_1, c'_1 en g_1 saamgevallen.

Beneden deze temperatuur bestaan, zooals reeds vroeger werd besproken, de p-x-doorsneden over een zeker temperatuur-traject alleen uit een oplosbaarheids-isotherm van de gedaante van $e'_1\, q\, f_1$.

Dat het hier in fig. 9 ondersteide geval zich niet dikwijls zal laten realiseeren ligt voor de hand, doch dat het een mogelijk geval is, valt dunkt mij niet te betwijfelen.

Scheikundig Laboratorium der Universiteit.
Amsterdam, Juni 1905.

Natuurkunde. — De Heer Van der Waals biedt namens den Heer Dr. A. Smits een mededeeling aan „*Bijdrage tot de kennis der p-x en p-t-lijnen voor het geval twee stoffen een verbinding aangaan, welke in de vloeistof en gasphase is gedissocieerd*".

(Mede aangeboden door den Heer P. Zeeman).

Het doel van de hier volgende bijdrage is, voor de belangrijkste bijzonderheden van de evenwichten tusschen een damp-, vloeistof- en vaste phase, voor het geval deze laatste een dissociabele verbinding is, een samenhangende voorstelling te geven, die zich logisch aansluit aan de p, x, t-voorstelling, welke onlangs door Bakhuis Roozeboom is ontworpen en waarbij is aangenomen, dat alleen de componenten als vaste phasen kunnen optreden.

Enkele onderdeelen van hetgeen hier volgt waren door hem reeds aangegeven[1]), doch konden eerst thans door de in den laatsten tijd verkregen kennis, (zie vorige verhandeling) in een samenhangend geheel worden opgenomen.

[1]) Rec. Trav. chim. 5, 335 (1886).

f f_1

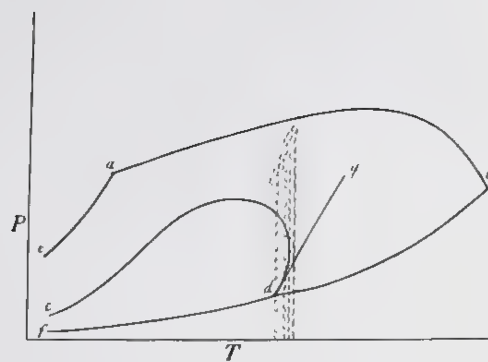


Fig 1

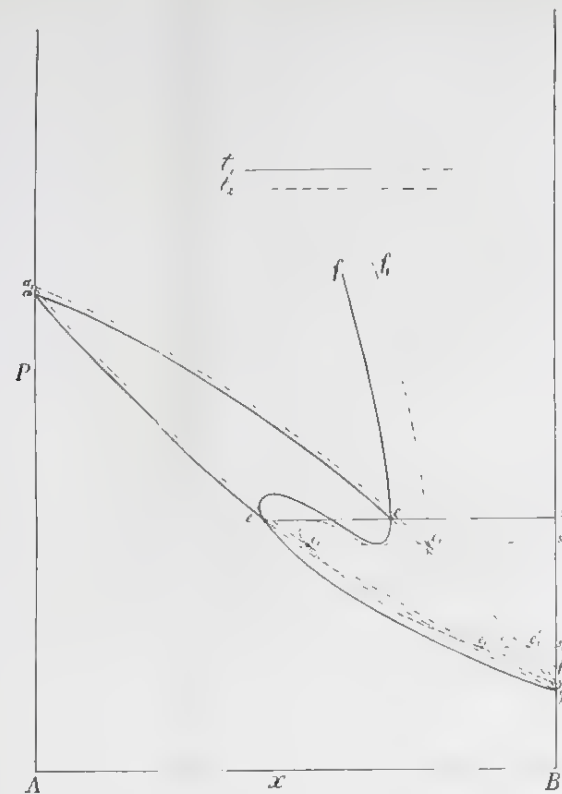


Fig 2

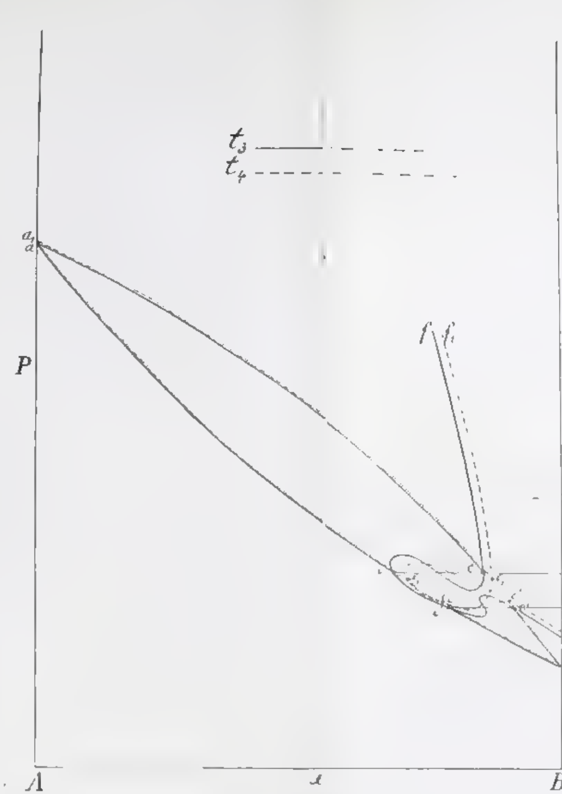


Fig 3

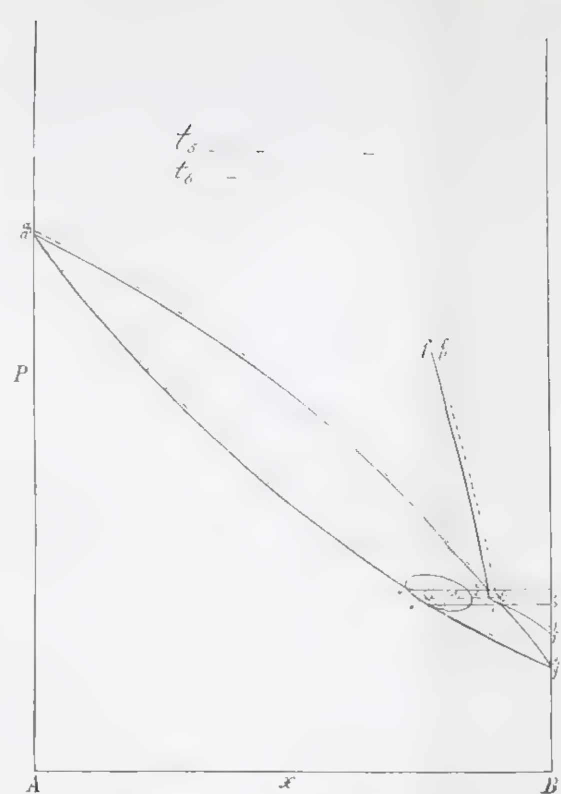


Fig 4

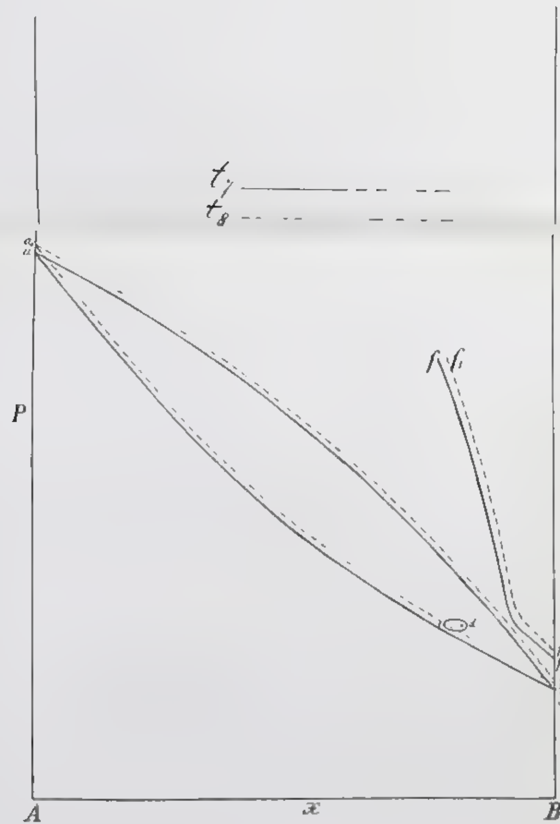


Fig. 5.

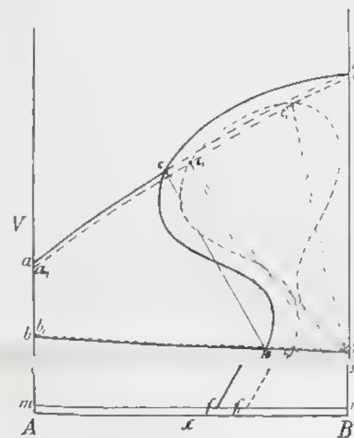


Fig 6

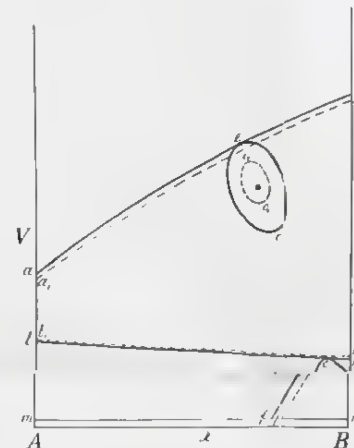


Fig 8

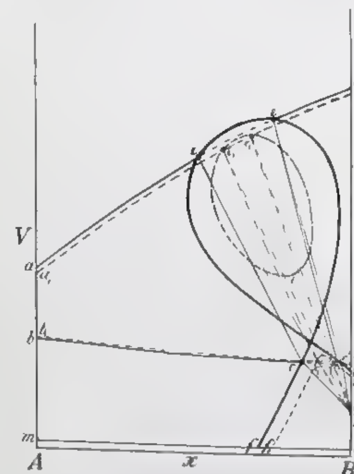


Fig 7

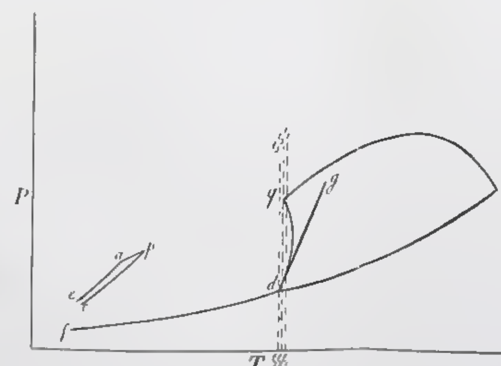


Fig 9

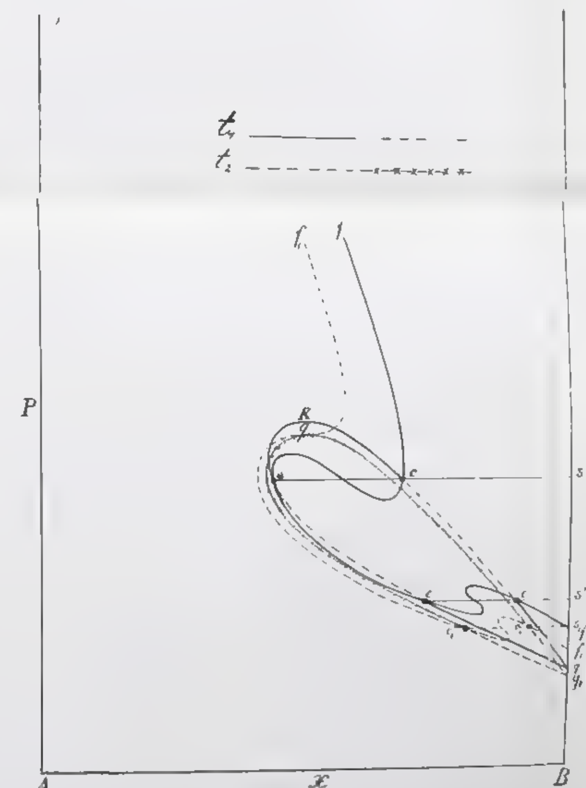


Fig. 10.

1. Voor het geval, dat twee stoffen A en B een verbinding aangaan wil ik drie gevallen onderscheiden.

1e, dat de dampspanning van de verbinding tusschen die der componenten inligt. (fig. 1).

2e, dat de dampspanning van de verbinding kleiner is dan die der componenten. (fig. 2).

3e, dat de dampspanning van de verbindig grooter is dan die der componenten. (fig. 3).

2. Bedenken we, dat voor het geval de verbinding *niet* dissocieert een p-x-doorsnede voor het stelsel $A + AB + B$ is te beschouwen als een aaneenvoeging van de twee stelsels $A + AB$ en $AB + B$, dan valt het niet moeilijk de p-x-doorsneden voor het stelsel $A + AB + B$ voor verschillende temperaturen in één teekening te vereenigen.

Gaan we dan eerst het geval 1 na, waarbij de dampspanning van AB tusschen die der componenten inligt, dan valt er op te merken, dat in het stelsel $A + AB$, A de stof met de hoogste en AB die met de laagste dampspanning is, terwijl in het stelsel $AB + B$, AB de hoogste en B de laagste dampspanning bezit. Dit bedenkende komt men aan de hand van de teekeningen, reeds vroeger door mij gegeven [1]), tot fig. 1, waarin de gearceerde strooken, $a\,m\,E\,E_1\,l$, $E E_1\,e\,e_1\,e_2\,d\,c_2\,c_1\,c$, $d\,c'\,E' E'_1\,e'$ en $E' E'_1\,l'\,l'_1\,l'_2\,l'_3\,a'\,m'_3\,m'_2\,m'_1\,m'$ de dampen en vloeistoffen aangegeven, welke bij verschillende temperaturen met vaste phasen (A, AB, AB en B) coëxisteeren [2]). We zullen deze strooken in het vervolg de *driephasenstrooken* noemen; zij hebben de lijn, die de punten E met E_1 resp. E' met E'_1 verbindt, tot basis en zijn eenerzijds begrensd door een damplijn en anderzijds door een vloeistoflijn. Deze laatste hebben we reeds vroeger oplosbaarheidslijn genoemd. Bij en beneden de eutectische temperatuur is de p-x-doorsnede het eenvoudigst en bestaat zij voor elk der twee stelsels uit twee lijnen, die de dampen aangeven, welke met vast A of vast AB resp. met vast AB of vast B coëxisteeren kunnen. Zulk een p-x-doorsnede vinden we in de lijnen $k\,o\,g_0^*\,E'_1\,k'$, waarbij uitdrukkelijk vermeld moet worden, dat $o\,g_0$ en $g_0\,E'_1$ geen continue lijn vormen, doch twee afzonderlijke takken zijn, die elkaar bij g_0 snijden.

In het punt o coëxisteert een damp met de twee vaste phasen A en AB en het punt E'_1 geeft aan de samenstelling en druk van de dampphase, die bij de eutectische temperatuur met een vloeistof E' en twee vaste phasen AB en B, kan coëxisteeren.

[1]) Verslag Koninkl. Akad. 19 Dec. 1903.

[2]) De driephasenstrook, loopende naar de stof met de kleinste dampspanning, bezit een maximum.

Bij de tweede p-x-doorsnede geven de lijnen $k_1 l$, $g_1 e$, $g_1 e'$ en $k'_1 l'$ dampen aan, die met vaste phasen coëxisteeren ; de lijnen $m c$ en $m' c'$ geven de vloeistoffen aan, die met de dampen $e l$ en $e' l'$ coëxisteeren, terwijl de lijnen $m s$, $c f$, $c_1 f'$ en $m' s'$ vloeistoffen aangeven, die met vaste phasen coëxisteeren.

Welke verandering deze doorsnede bij temperatuursverhooging ondergaat, is uit de teekening zóó gemakkelijk na te gaan, dat de bespreking daarvan achterwege kan blijven.

Alleen zij hier nog opgemerkt, dat voor het geval de verbinding eerder haar kritische temperatuur bereikt dan de componenten, men iets boven deze temperatuur een p-x-doorsnede verkrijgt, die uit twee lussen $b_8 x$ en $b'_8 y$ bestaat, waarbij de damptakken continu in de vloeistoftakken zijn overgegaan en een opening tusschen beide lussen is onstaan. Hiermede is echter de p-x-doorsnede nog niet voltooid, want, hoewel boven de kritische temperatuur van $A B$ en boven het smeltpunt van A en B, kunnen bij hoogere drukkingen nog vaste phasen naast vloeistoffen optreden, wanneer n.l. zooals in den regel het geval is A, B en AB onder voluumtoename smelten. Zoo geven de lijnen $K_5 S_4$ $g_5 f_4$, $g_5 f'_4$ en $K'_5 S'_4$ de vloeistoffen aan, die bij dezelfde temperatuur met een vaste phase kunnen coëxisteeren.

Na deze bespreking van fig. 1 is het niet noodig de fig. **2** en 3, welke het 2de en 3de geval weergeven, nog nader toe te lichten, daar deze figuren geen essentieele verschillen met fig. **1** opleveren.

3. Interessanter is het na te gaan, wat er gebeurt, wanneer de verbinding $A B$ eenigszins dissocieert. In dit geval is de totale p-x-doorsnede niet meer te beschouwen als een aaneenvoeging van twee op zich zelf staande p-x-figuren, doch als één geheel en wij komen dus tot het eenigszins paradox klinkende besluit, dat het karakteristieke van een verbinding eerst dan voor den dag komt, als die verbinding zich eenigermate in haar componenten ontleedt. Alle lijnen, die elkaar in de fig. 1, 2 en 3 ter plaatse van de lijn voor de verbinding onder een hoek ontmoeten, gaan nu continu in elkaar over. Dit geldt dus niet alleen voor de gaslijnen, maar ook voor de lijnen die de driephasenstrooken begrenzen.

Wat nu den gelijdelijken overgang van deze driephasenstrooken betreft, moet worden opgemerkt, dat deze niet plaats heeft daar, waar de driephasenstrook-lijnen de lijn voor $A B$ snijden, doch altijd links of rechts van deze lijn, afhankelijk van de onderlinge beïnvloedingen van de dampspanning der componenten.

Om dit belangrijke punt toe te lichten heb ik in de fig. 4, 5 en 6 aangegeven, welke gedaanten de in de fig. 1, 2 en 3 gearceerde

driephasenstrooken in de omgeving van de lijn voor de verbinding kunnen aannemen, voor het geval er in de vloeistof- en gasphase een kleine dissociatie optreedt. Dat er in dit geval ook dissociatie zal zijn in de vaste phase is niet onwaarschijnlijk, doch daarmede is hier geen rekening gehouden, in de eerste plaats omdat zij hoogstwaarschijnlijk uiterst gering is, en in de tweede plaats omdat men, deze dissociatie in aanmerking nemende, de voorstelling veel minder overzichtelijk maakt.

Fig. 4 correspondeert met fig, 1, fig. 5 met fig 2 en fig. 6 met fig. 3. Bij fig. 4 valt op te merken, dat voor het geval de dampspanning van de verbinding tusschen de dampspanning der componenten inligt, de vloeistof- en damplijn elkaar iets voorbij de lijn der verbinding, aan den kant van den component met de kleinste dampspanning wel sterk naderen, doch elkaar niet bereiken, zoodat er een kanaaltje tusschen beide bestaan blijft, waaruit volgt, dat er in de mogelijke reeks vloeistoffen en dampen, welke met vast AB coëxisteeren kunnen, geen enkel punt is aan te wijzen, waar damp- vloeistof en vaste phase dezelfde samenstelling bezitten, en er evenmin een punt bestaat, waar een damp- en vloeistofphase gelijk in samenstelling zijn.

Dit laatste is iets bijzonders voor het geval, dat de dampspanning van de verbinding tusschen die der componenten inligt, want is de dampspanning van de verbinding kleiner of grooter dan die der componenten, dan krijgen we volgens een regel van Gibbs een driephasenstrook met een minimum, fig. 5, of met een maximum, fig. 6, en ter plaatse van dit minimum en maximum moet de samenstelling van de damp- en vloeistofphase identiek zijn.

Bespreken we nu de fig. 4, 5 en 6 gelijktijdig, dan valt er op te merken, dat daarin voor een bepaalde temperatuur is aangegeven de ligging der twee driephasendrukken ecs en $c_1e_1s_1$ en de continue lijn voor vast-fluïde of oplosbaarheids-isotherm. Van deze lijn kunnen we nu zeggen, dat zij een horizontale raaklijn zal moeten hebben, daar, waar zij de lijn voor de verbinding snijdt. Voor dit geval is n.l. $x_f = x_s$ of de samenstelling van de fluïde phase, gelijk aan de samenstelling van de vaste phase en dan blijkt uit de voor vastfluïde door Van der Waals opgestelde verg. :

$$\frac{dp}{dx_f} = \frac{x_s - x_f}{V_{sf}} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2_f} \right)_{PT}$$

dat

$$\frac{dp}{dx_f} = 0 .$$

Gaan we nu de veranderingen na die bij temperatuursverhooging optreden, dan valt er op te merken, dat zooals straks uit de p-t-lijnen

duidelijk worden zal, we hier te doen hebben, met veranderingen, geheel analoog aan die, in de hieraan voorafgaande verhandeling besproken. De driephasendruklijn *ecs* daalt en $c_1e_1s_1$ stijgt om bij *ECS* saam te vallen. Deze samenvalling heeft plaats bij de maximum-temperatuur der *p-t*-lijn voor den driephasendruk. De onderste driephasendruklijn $s_1e_1c_1$ zal dus, vóórdat zij met de bovenste *esc* samenvalt, de standen, door $e'_1c'_1$ en $e'c'$ aangegeven, moeten doorloopen. Nu zegt de driephasendruklijn $e'_1c'_1$, dat de gasphase e'_1 dezelfde samenstelling heeft als de vaste verbinding, terwijl de vloeistofphase c'_1 een andere samenstelling heeft. — De driephasendruklijn $e'c'$ daarentegen geeft aan, dat de vloeistofphase c' en de vaste phase dezelfde samenstelling bezitten, terwijl de gasphase e' een andere samenstelling heeft.

We zien dus, dat bij geen enkelen druk de drie phasen vast-vloeistofgas gelijk van samenstelling zijn, doch dat zij twee aan twee gelijk worden. We kunnen dit ook zoo uitdrukken: „Wanneer een verbinding in vloeibaren en gasvormigen toestand dissocieert, dan bezit deze verbinding geen tripelpunt meer, want dit punt is uiteen gevallen in twee andere punten, waar damp en vast, resp. vloeistof en vast gelijk van samenstelling worden.

Nadat deze verhandeling geschreven was, vond ik tot mijn verassing, dat VAN DER WAALS reeds in 1897, langs een weg, dien ik hierna wilde bespreken en waarvoor de teekeningen ook reeds ontworpen waren, tot dezelfde uitkomst was gekomen [1]).

4. Om het verschil tusschen een niet- en een wel-dissocieerende verbinding goed in het oog te doen springen, denken we ons het geval, dat we de dissocieerende verbinding *AB*, in vasten toestand, brengen in een luchtledige ruimte en de temperatuur voortdurend laten stijgen.

De vaste stof *AB* zal dan, wanneer het volumen niet te groot is, coëxisteeren met haar damp, totdat de druk gelijkgeworden is aan dien, welke door het punt e' is aangegeven; op dit oogenblik treedt een derde phase op, n.l. vloeistof. Daar de totaal-samenstelling altijd die van *AB* moet zijn, is het noodzakelijk, dat de samenstelling van de dampphase aan de eene zijde en die van de vloeistofphase aan de andere zijde van de lijn voor *AB* ligt; zooals uit de figuren 4, 5 en 6 volgt is dit ook werkelijk het geval. Bij temperatuursverhooging blijven nu drie phasen eenigen tijd naast elkaar bestaan en de met vast *AB* coëxisteerende damp- en vloeistofphasen liggen op dezelfde horizontale lijn. De vloeistofphase ligt op den vloeistoftak $c'c_1'$ en de dampphase op den damptak $e'e_1'$, terwijl de vaste phase natuurlijk op de lijn GG' ligt.

---

[1]) Verslag Koninkl. Akad. 21 April 1897, 482.

Bij een geschikt volumen kunnen we nu de drie phasen over het geheele druk- en temperatuur-traject, door $e' c_1'$ aangegeven, behouden, doch dan moet, als we in het punt c_1' zijn aangekomen, de dampphase verdwenen zijn, want in het punt c_1 heeft de vloeistof dezelfde samenstelling als de vaste verbinding.

Buiten het maximum resp. minimum in fig. 5 en 6 is de samenstelling van vloeistof en damp immers evenals in fig. 4 altijd verschillend, en daar de lijn voor de verbinding, wanneer zich een maximum of minimum voordoet, steeds buiten dit maximum resp. minimum ligt, zal in het hierboven genoemde geval, het gelijk in samenstelling worden van twee phasen noodzakelijkerwijze alleen kunnen voorkomen bij coëxistentie van twee phasen.

Bij c_1' treden we dus uit het driephasen-gebied, dat we bij c' zijn binnengekomen, en coëxistentie van vast AB + vloeistof kan nu bij hoogere temperaturen alleen nog bestaan onder hoogeren druk.

Van der Waals heeft nu de temperatuur van het punt e' de *maximum sublimatie-temperatuur* en die van het punt c_1' de *minimum-smeltpunt-temperatuur* of het *eigenlijke smeltpunt* van de verbinding genoemd.

Verder zij hier nog opgemerkt, dat, zooals uit de figuren 4, 5 en 6 blijkt, de hoogste driephasen-temperatuur niet kan worden bereikt wanneer we van zuiver AB uitgaan, daar deze temperatuur correspondeert met een totaal-samenstelling die meer A bevat dan de verbinding.

Uit het voorgaande blijkt dus, dat het meest karakteristieke onderscheid tusschen een niet-dissocieerende en een dissocieerde stof dit is, dat, terwijl bij een niet-dissocieerende stof de driephasen slechts bij één temperatuur kunnen bestaan, zij bij een dissocieerende stof over een zeker temperatuur-traject kunnen coëxisteeren. Wij kunnen ook zoo zeggen: een niet-dissocieerende stof bezit slechts een driephasen-*punt*, doch een dissocieerende stof een driephasen-*lijn*.

Voor nu van de fig. 4, 5 en 6 af te stappen, wil ik er nog op wijzen, dat de oplosbaarheids-isotherm bij de maximum-driephasen-temperatuur een gedaante heeft, welke aangegeven wordt door de lijn $f'c'f'_1$. Deze lijn raakt bij c aan den vloeistoftak en heeft een horizontale raaklijn, daar, waar zij de lijn voor de verbinding snijdt. Bij hoogere temperatuur laat de oplosbaarheids-isotherm van de vloeistoflijn los en beweegt zich in haar geheel omhoog.

5. Dat de twee driephasendruklijnen ecs en $e_1c_1s_1$ bij de maximum-driephasen-temperatuur moeten samenvallen is duidelijk, doch waar de plaats van samenvalling in de driephasenstrooken moet worden

geteekend is een punt, dat nader toegelicht moet worden aan de hand der hier volgende *p-t*-projecties.

In de fig. 8, 9 en 10 heb ik projecties voor de gevallen 1, 2 en 3 geteekend. Fig. 8 correspondeert met het geval 1, fig. 9 met het geval 2 en fig. 10 met het geval 3. De beteekenis der verschillende lijnen is door letters aangegeven ; zoo beteekent *A*, de vaste stof *A*, *B* de vaste stof *B* en *AB* de vaste stof *AB*, *L* beteekent vloeistof en *G* damp. *E* en *E'* zijn de twee eutectische punten, *a* en *a'* de tripelpunten van zuiver *A* en *B*.

De *p-t*-projecties laten verder zien, dat we hier een driephasenlijn hebben voor $AB + L + G$ bestaande uit twee continu in elkaar overgaande takken, en dat we hier de in de voorafgaande verhandeling besproken verschijnselen op grootere schaal moeten terugvinden. Zooals reeds uit de *p-x*-doorsneden bleek, is het tripelpunt uiteengevallen in twee punten *F* en *F'*. In het punt *F* raakt de lijn voor $AB + L$ en in *F'* de lijn voor $AB + G$.

Hoewel we bij de stelsels $AB + L$ en $AB + G$ te doen hebben met stelsels van twee componenten in twee phasen, gedragen deze zich als monovariante stelsels, omdat de samenstelling van beide phasen identiek is. Dit is echter niet het geval voor het stelsel vloeibaar $AB +$ damp en dit is de reden, waarom de lijn voor $L +$ G, die in *F* aanvangt, niet kan worden aangegeven ; bij konstante temperatuur hangt de druk hier nog af van het volume.

Het punt *F* correspondeert *niet* met de maximum-driephasentemperatuur en dat is de oorzaak van de analogie met het geval in de voorafgaande verhandeling toegelicht.

Voor de gevallen 1 en 2 moet, zooals VAN DER WAALS bewezen heeft, de driephasenlijn bij het smeltpunt *F* de richting van de smeltlijn bezitten. Daar nu in de meeste gevallen $v_l > v_s$, loopt de smeltlijn van af het smeltpunt naar rechts. Dit brengt derhalve de noodzakelijkheid mede, dat het punt *F*, zie Fig. 8*a*, ligt onder *R*, d.w.z. bij een druk kleiner dan die, welke met de maximum-driephasen-temperatuur overeenkomt. Gaan we dus naar hoogeren druk, dan is de opeenvolging deze: *F'*, *F*, *R*. Uit de relatieve ligging van deze drie punten is het nu ook tevens duidelijk, dat in de fig. 4 en 5 de druk, overeenkomende met de maximum-driephasen-temperatuur *E C S*, moet liggen iets boven den smeltpuntsdruk $e'_1\, c'_1$.

Beschouwen we nu ook het zeldzaam voorkomende geval, dat $v_l < v_s$ en de smeltlijn dus naar links loopt, zooals in fig. 8*b* is aangegeven, dan ligt het punt *F* boven het punt *R*, en de opeenvolging naar hoogeren druk is dan *F'*, *R*, *F*. Een gevolg van deze ligging is, dat in dit geval de twee driephasendruklijnen *e c s* en $c_2\, e_1\, s_1$ (fig.

gaspl

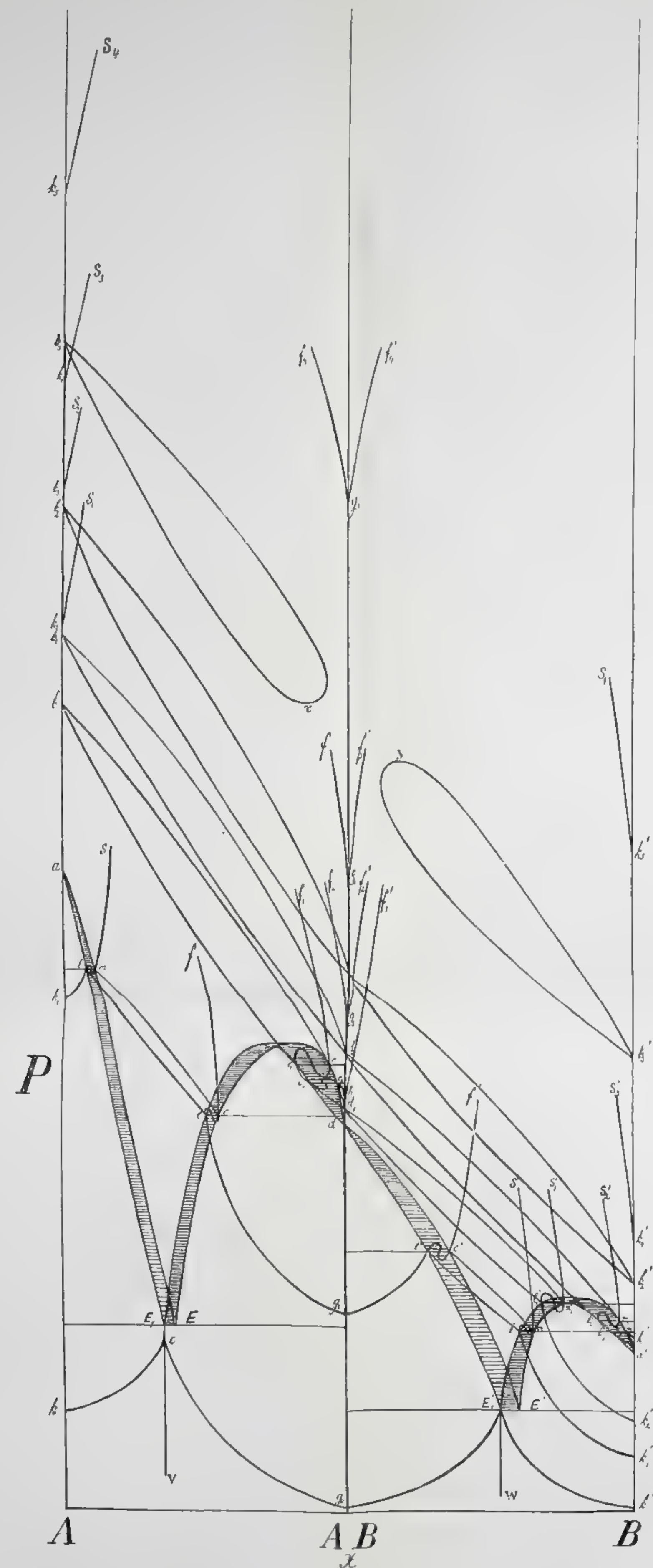


Fig. 1.

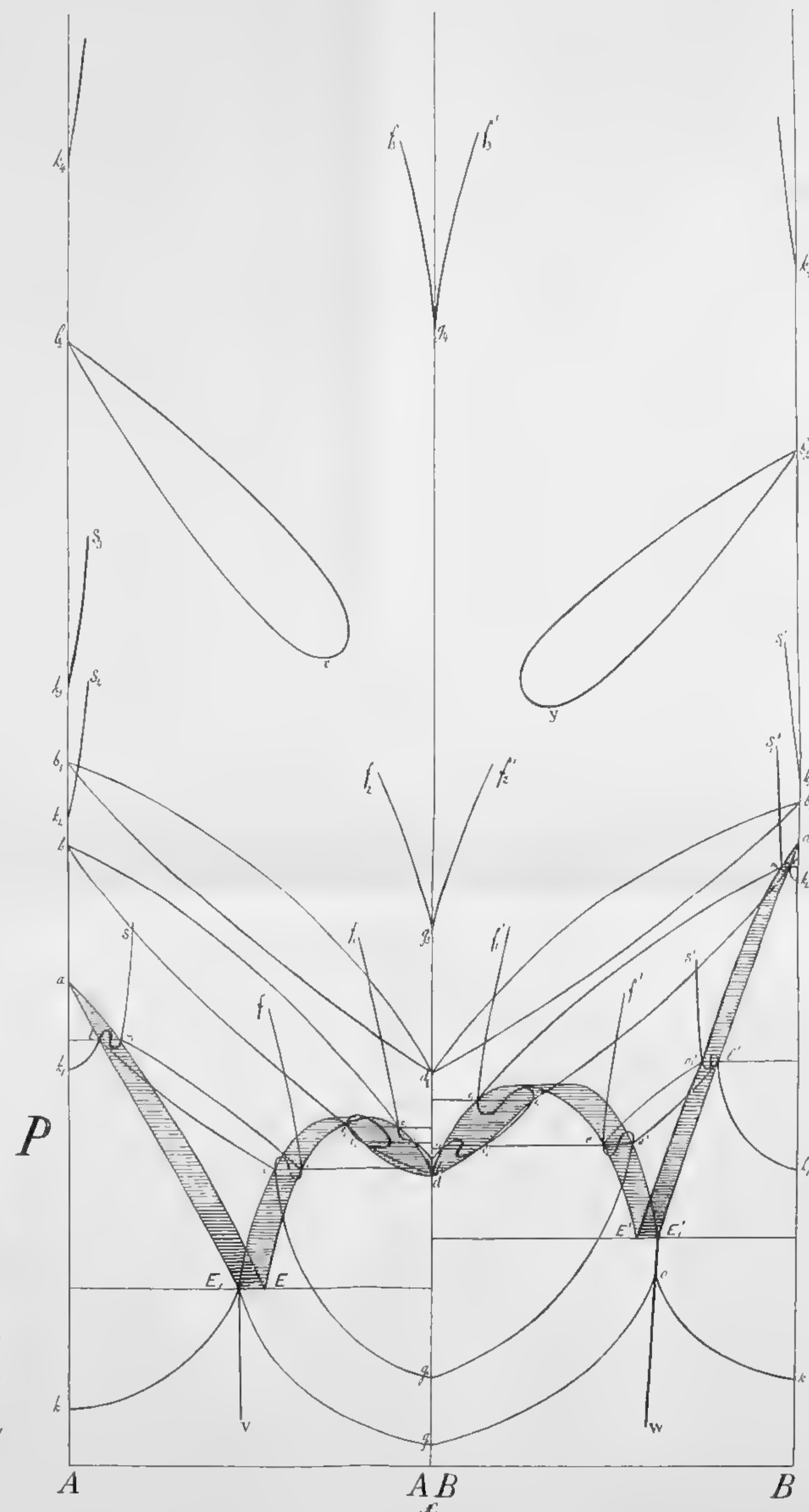


Fig. 2.

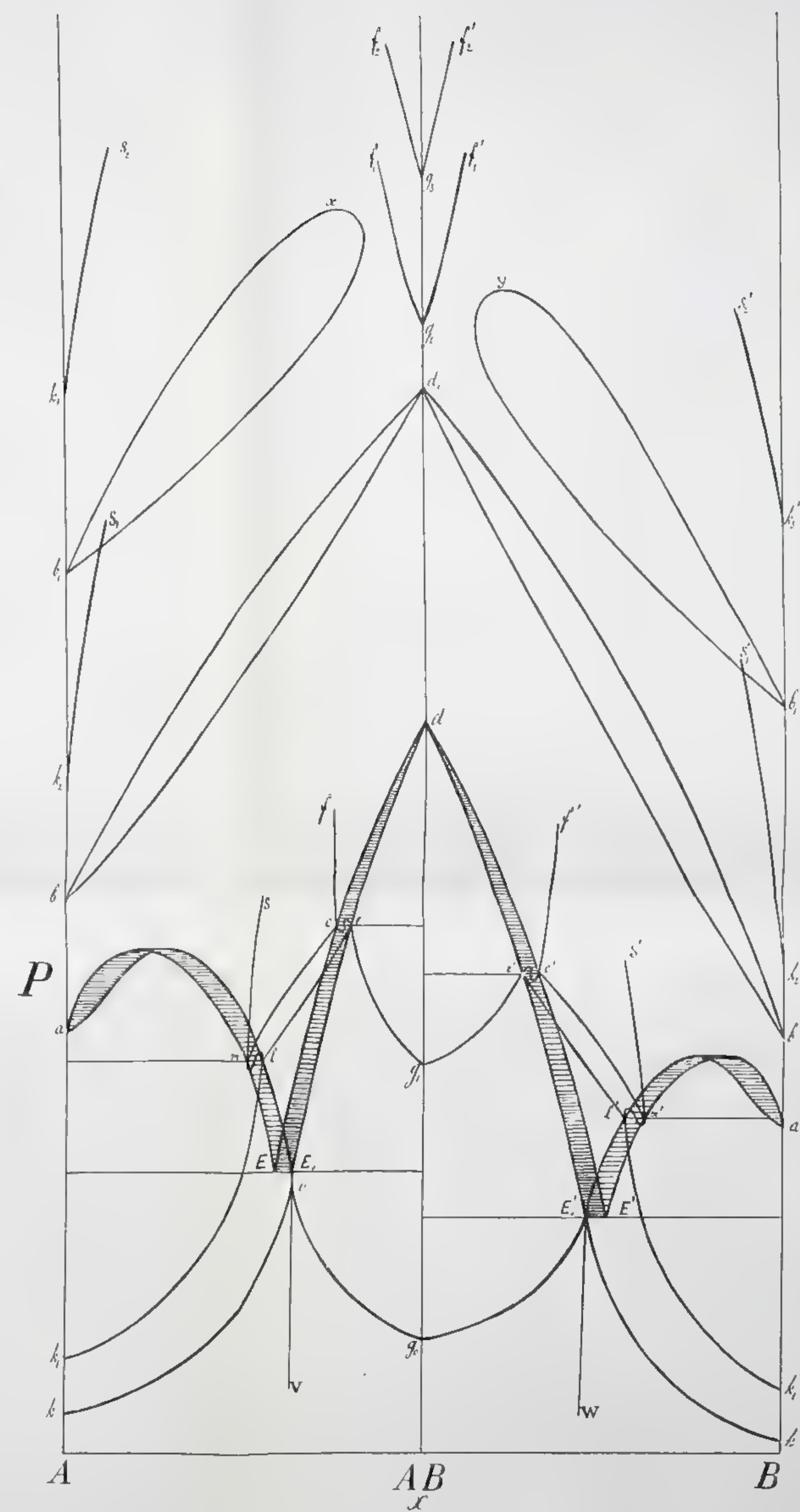


Fig. 3.

P

A

A. SMITS. Bijdrage tot de kennis der Px en PT lijnen voor het geval twee stoffen een verbinding aangaan, welke in de vloeistof- en gasphase is gedissocieerd.

Driephasen-strooken in de omgeving van de lijn voor AB, dus dicht bij de smeltpunts-temperatuur van AB.

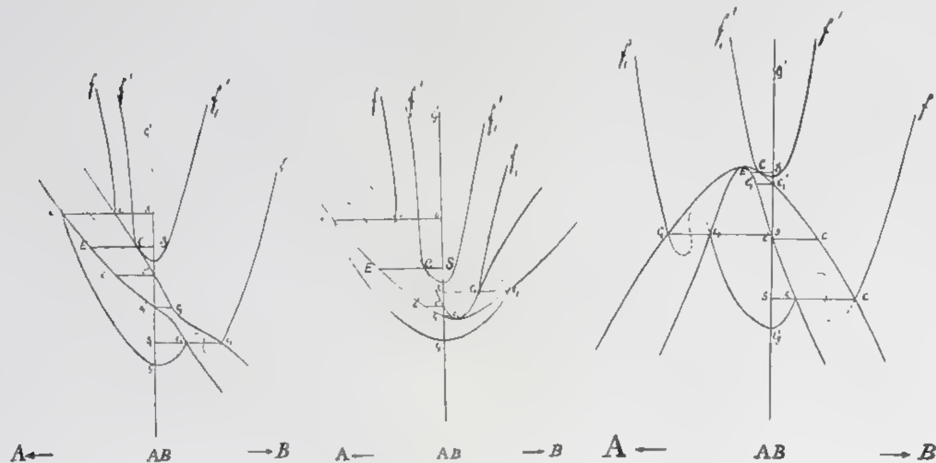


Fig. 4. Dampsp. verb. *tusschen* die der componenten.
Fig. 5. Dampsp. verb. *kleiner* dan die der componenten.
Fig. 6. Dampsp. verb. *grooter* dan die der componenten.

E C S correspondeert met de hoogste driephasen-temperatuur.

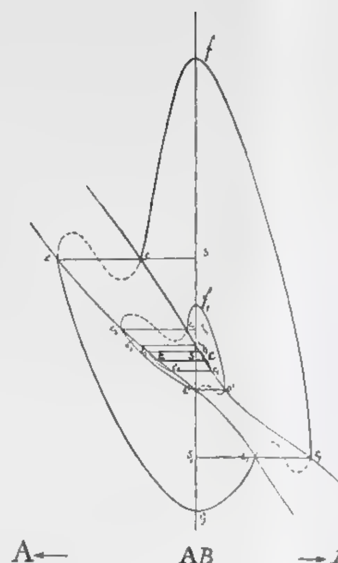


Fig. 7

Dampspan. verb. *tusschen* die der componenten.

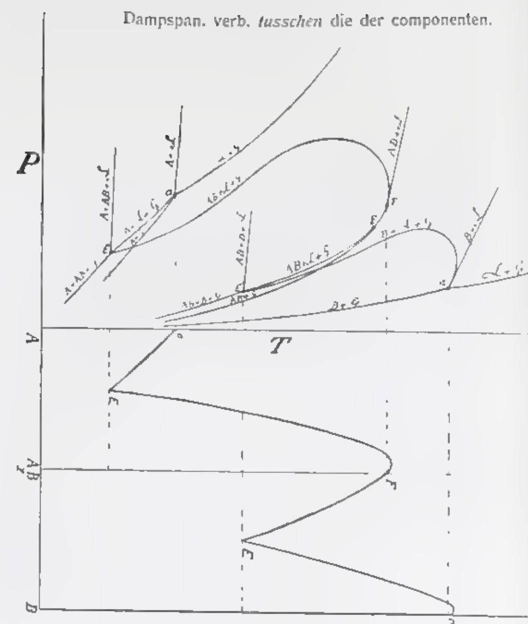


Fig. 8

Dampspan. verb. *grooter* dan die der componenten

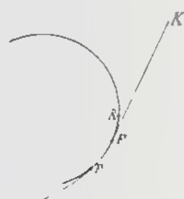


Fig 8a



Fig. 8b.

Dampspan. verb. *kleiner* dan die der componenten.

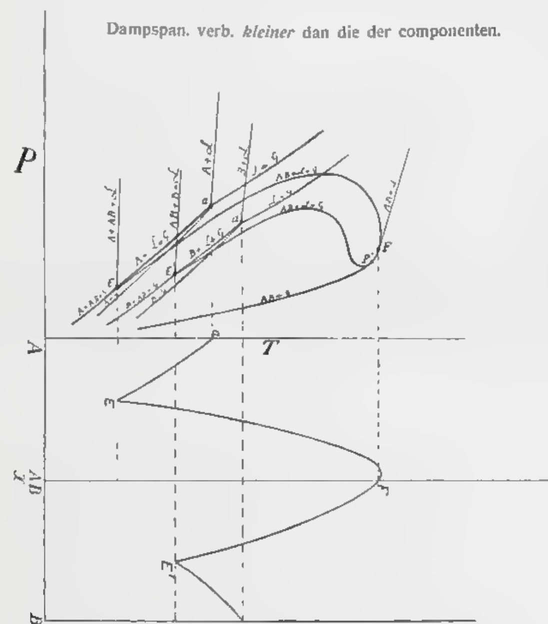


Fig 9

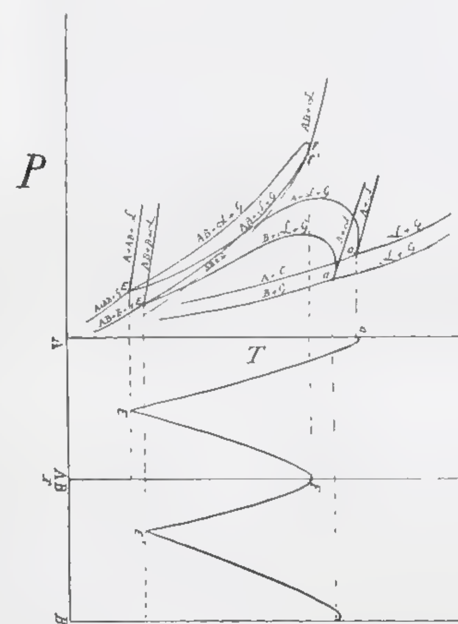


Fig. 10.

4 en 5) moeten samenvallen tusschen de drukkingen correspondeerende met F' en F. Daar dit echter niet de eenige wijziging is welke in de fig. 4 en 5 optreedt, heb ik in fig. 7 aangegeven hoe fig. 4 wordt, voor het geval $v_l < v_s$.

We zien dan, dat hierbij iets eigenaardigs voor den dag komt en wel een *continue gesloten* oplosbaarheids-isotherm $G e c f c_1 e_1$, die bij temperatuursverhooging meer en meer inkrimpt, om bij de maximum-driephasen-temperatuur geheel uit het stabiele gebied te verdwijnen.

Is de onderste driephasendruklijn $c_1 e_1 s_1$ gestegen tot e', c', of m.a.w. beschouwen we de temperatuur van het punt F', dan heeft de oplosbaarheids-isotherm de gedaante gekregen, aangegeven door de lijn $e_2 e' c' f_1 c_2$. Bij deze temperatuur komt het *minimum* der oplosbaarheids-isotherm, dat iets vroeger nog in het stabiele gebied lag, in het metastabiele gebied. Verhoogen we de temperatuur tot het smeltpunt van AB of tot de temperatuur van het punt F, dan herhaalt zich het vorige verschijnsel ten opzichte van het *maximum*, dat iets beneden deze temperatuur nog in het stabiele gebied lag. Bij nog hoogere temperatuur komt dan ook in de door het stabiele gebied loopende gedeelten der oplosbaarheids-isotherm geen maximum of minimum meer voor en we houden slechts over de lijntjes $c_3 c'_3$ en $e_3 e'_3$. Deze lijntjes worden bij temperatuursverhooging al kleiner en kleiner en de twee driephasendruklijnen $e_3 c_3$ en $e'_3 c'_3$ naderen elkaar meer en meer, totdat zij bij de maximum-driephasentemperatuur in ESC zijn samenvallen. De takken der oplosbaarheids-isotherm raken bij deze temperatuur juist in de punten E en C, om zich bij verdere temperatuurstijging geheel in het metastabiele en labiele gebied terug te trekken en daarop te verdwijnen [1]).

Terwijl voor het geval $v_l > v_s$ boven de maximum-driephasen-temperatuur nog vast AB met vloeistof kan coëxisteeren, nl. onder hoogeren druk, is dit, wanneer $v_l < v_s$, niet het geval, hetgeen ook reeds uit de fig. 8*a* en 8*b* volgt.

Verder zien we, dat in fig. 8 twee driephasenlijnen met een maximumtemperatuur voorkomen, in fig. 9 slechts één en in fig. 10 drie.

Fig. 9 laat zien, dat het geval 2, waarbij de dampspanning van de verbinding kleiner is dan die der componenten, wel het meest interessante geval is, daar dit, zooals tot heden nog niet bekend was, een driephasenlijn opleveren kan met een minimum en twee maxima.

Wat de ligging der twee takken van deze eigenaardige driephasenlijn betreft kan nog opgemerkt worden, dat hier slechts één van de mogelijke gevallen geteekend is. Deze takken kunnen door

[1]) Later hoop ik op den loop van de oplosbaarheids-isotherm in het metastabiele en labiele gebied tusschen de temperaturen van F' en F terug te komen.

elkaar heen loopen of ook gedeeltelijk samenvallen, doch hierbij treedt geen essentieel verschil op.

Eigenaardige complicaties doen zich voor, wanneer men aanneemt, dat er ontmoetingen plaats grijpen tusschen oplosbaarheidslijnen en plooipuntslijnen, doch daarover hoop ik later iets mede te deelen.

Onder de fig. 8, 9 en 10 zijn geteekend de projecties der oplosbaarheidslijnen op het T-x-vlak of de smeltlijnen bij den wisselenden driephasendruk. Hieruit zien we, dat deze lijnen, aanvangende bij de componenten of de verbinding, niet altijd direct dalend mogen geteekend worden, doch dat zij dikwijls eerst zullen stijgen, om te dalen na een maximum bereikt te hebben.

Teekenen we de smeltlijnen *bij constanten druk* of een t-x-doorsnede bij constante p, dan zijn deze bijzonderheden verdwenen.

Scheikundig Laboratorium der Universiteit.

Amsterdam, Juni 1905.

Voor de Bibliotheek wordt aangeboden: 1°. door den Heer JULIUS de 3e en 4e aflevering van de Reports on the Dutch Expedition to Karang Sago (Sumatra). Total Eclipse of the Sun May 18, 1901, bevattende N°. 3. Polarimetric study of the Corona. N°. 4. Heat radiation of the Sun during the eclipse by W. H. JULIUS; 2°. door den Heer ZWAARDEMAKER ook namens den Heer H. BURGER: „Leerboek der Oorheelkunde"; 3°. door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM de dissertatie van den Heer E. H. BÜCHNER: „Gedeeltelijke mengbaarheid van vloeistoffen bij stelsels van koolzuur en een tweede stof; 4°. door den Heer SCHOUTE de dissertatie van den Heer H. OFFERHAUS Ez.: „Lineaire stelsels en -weefsels".

De vergadering wordt gesloten.

(14 Juli 1905).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 30 September 1905.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

14

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen is:

1°. Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 31 Juli 1905 waarbij ZExc. bericht geeft dat er geen bezwaar bestaat dat de Heer A. Pulle in plaats van den Heer J. W. C. Goethart worde afgevaardigd naar het Laboratorium te Buitenzorg, voor rekening van het Buitenzorg-fonds en met ondersteuning van de Regeering.

2°. Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 19 Augustus 1905, waarbij ZExc. bericht geeft dat Dr. C. H. Wind benoemd is tot gedelegeerde der Regeering bij het 1ste internationale Congres voor de studie der radiologie en ionisatie te Luik.

3°. Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 2 September 1905, met verzoek op te geven of er Nederlandsche geleerden zijn en zoo ja welke, bereid zich te laten afvaardigen naar het VIe Congres voor toegepaste scheikunde in April 1906 te Rome te houden.

Daar niemand zich thans reeds daartoe beschikbaar kan stellen, zal aan de Regeering medegedeeld worden, dat de Akademie weldra één of meer leden hoopt te kunnen aanwijzen die geneigd zijn die opdracht te aanvaarden.

4°. Missive van den Heer M. W. Beijerinck, waarbij hij dank zegt voor de hem verleende onderscheiding der toekenning van de gouden Leeuwenhoek-medaille.

Naar aanleiding hiervan wenscht de Voorzitter den Heer Beijerinck mondeling geluk met zijne verkregen onderscheiding, en verzoekt den Heer Went de gronden te willen voorlezen waarop het verslag der Commissie berustte.

De Heer Went voldoet hieraan met de volgende toespraak.

Hooggeachte Heer Beijerinck.

Aan mij valt heden het voorrecht ten deel, U te mogen toespreken nu U de Leeuwenhoek-medaille zal worden uitgereikt. De Commissie, die over de toewijzing had te beslissen (waarvan de Voorzitter tot zijn leedwezen tengevolge van een Regeeringsopdracht afwezig is) heeft mij die taak opgedragen, daar ik het eenige botanische lid in haar midden ben, maar ik heb die opdracht met vreugde aanvaard, ook omdat mijn werk mij dikwijls van meer nabij met het Uwe heeft doen kennismaken.

Toen onze Commissie zich voor de vraag gesteld zag uit te maken, wie in de laatste tien jaren het meest had bijgedragen tot de vermeerdering van de kennis der mikroskopisch kleine wezens, bleek al spoedig, dat haar taak niet zoo heel gemakkelijk was. Langzamerhand toch is het veld van studie der mikroskopisch kleine organismen zoo groot geworden, dat het voor één enkel mensch niet mogelijk is dit geheel te overzien, zoodat ook daar een sterke specialiseering is waar te nemen; het valt den botanicus daardoor moeilijk te oordeelen over de waarde van bacteriologisch medische onderzoekingen, den bacterioloog over zoölogische waarnemingen en zoo omgekeerd. Toch waren wij het er al spoedig over eens, dat, waar helaas bij zoo velen de neiging bestaat de mikro-organismen eenigszins te plaatsen buiten de overige levende wezens, zeker voor de toekenning der medaille in de eerste plaats het oog gevestigd zou moeten worden op die onderzoekingen, welke een meer algemeene beteekenis hebben, die een helderder licht doen vallen op algemeene biologische vraagstukken en toen was het natuurlijk, dat al dadelijk Uw naam genoemd werd en dat het ons voorkwam, dat niemand meer dan Gij aanspraak mocht maken op de toekenning der Leeuwenhoek-medaille in het jaar 1905.

Niet alleen Leeuwenhoek, maar ook onderzoekers, die veel later leefden, hebben er zeker niet van gedroomd, dat de studie dier mikroskopisch kleine wezens ons in vele opzichten zou kunnen leiden tot een betere kennis van tal van levensproblemen, die men bij deze organismen in hun eenvoudigsten vorm aantreft, ja ik geloof zelfs te mogen zeggen, dat bij degenen, die het fonds voor de Leeuwenhoek-medaille tot stand brachten, dergelijke denkbeelden nog niet bestonden. Hoezeer is in 30 jaar de stand van de wetenschap in dat opzicht veranderd! Maar tot degenen, die door hun onderzoekingen hier nieuwe inzichten deden ontstaan, behoort Gij zeker in de allereerste plaats. Niet alleen in de laatste tien jaren, maar reeds lang te voren, sedert Gij Uw woonplaats verlegd hebt naar Delft, de stad van

LEEUWENHOEK, zijt Gij bezig geweest met de studie der mikroben. Toch is er een tijd geweest, dat daarbij vooral vraagstukken van de praktijk en pas in de tweede plaats zuiver wetenschappelijke vragen uw aandacht hadden bezig te houden. Dit werd anders sedert Gij nu juist 10 jaar geleden als hoogleeraar zijt opgetreden aan de Polytechnische School, thans Technische Hoogeschool. In de redevoering, waarmede Gij toenmaals Uw ambt aanvaard hebt „De biologische Wetenschap en de Bacteriologie", werd door U wel is waar ook gewezen op de beteekenis van de studie der mikrobiologie voor de praktijk, maar toch werd hier nadruk gelegd op het groote belang, dat er in gelegen is om algemeene biologische vraagstukken te bestudeeren bij de eencellige organismen, vooral omdat men hier mist de complicatie van een arbeidsverdeeling tusschen verschillende cellen, omdat in het algemeen tal van problemen zich hier veel gemakkelijker laten stellen en men hier zeker het allereerst tot hun oplossing zal kunnen geraken. In die richting hebt Gij zelf ook altijd gewerkt en zonder dat het in mijn bedoeling ligt hier een opsomming te geven van het vele, dat door U op mikro-biologisch gebied gevonden is, zou ik toch enkele der meest in het oog vallende van uw ontdekkingen der laatste 10 jaren kort willen herdenken.

In de eerste plaats dan de onderzoekingen over assimilatie van vrije stikstof. Reeds vroeger was door U een zeer belangrijke bijdrage geleverd tot de kennis der organismen, die in symbiose met Leguminosen stikstof assimileeren; thans hebt Gij ook Uw aandacht gewijd aan het stikstofvraagstuk in veel ruimeren zin en dit is aanleiding geweest tot de ontdekking van soorten van het geslacht Azotobacter, vooral van Azotobacter chroococcum. Was tot nu toe alleen de anaërobe Clostridium Pasteurianum beschreven als in staat vrije stikstof te assimileeren, Uw onderzoekingen maakten ons bekend met aërobe bacteriën, die ditzelfde vermogen, waarbij in het midden gelaten kan worden of zij hiertoe alleen in staat zijn, dan wel in symbiose met andere mikroben. Was door U zelf reeds gewezen op de groote verspreiding van Azotobacter in de natuur, latere onderzoekingen hebben dit nog meer bevestigd en de overtuiging veld doen winnen, dat, wat betreft de vorming van stikstofverbindingen uit vrije stikstof deze organismen zeker een zeer belangrijke rol spelen. Dat dit resultaat door U bereikt werd, terwijl vroeger zooveel onderzoekers vergeefs gezocht hadden, moet wel vooral toegeschreven worden aan de genialiteit van uw onderzoekingsmethoden, waarbij zooveel mogelijk de omstandigheden in de natuur werden nagebootst en waarbij pas in de laatste instantie met reinkulturen gewerkt werd. Daarbij kwam in de tweede plaats het gelukkige denkbeeld van het

bestaan van oligonitrophile mikroben, die dus ook wel stikstofverbindingen als voedsel kunnen bezigen, maar alleen wanneer deze in zeer verdunden toestand gegeven worden.

Ik denk verder aan Uw proefnemingen met Bacteriën, die koolzuur als koolstofbron in het donker kunnen gebruiken. Werd reeds vroeger door U aangetoond, dat men op een dwaalspoor zou kunnen komen bij Bacillus oligocarbophilus, daar deze leven kan ten koste van de zeer geringe hoeveelheden organische stoffen, die in de laboratoriumslucht voorkomen, verleden jaar werden de proeven van NATHANSON door U uitgebreid, waardoor blijkt dat koolzuur gereduceerd kan worden door mikroben die hun energie verkrijgen hetzij uit zwavelwaterstof, thiosulfaat of tetrathionaat of door denitrificatie met vrije zwavel.

De methode om van massakulturen uit te gaan, waarbij de omstandigheden zoo gekozen werden, dat slechts die mikroben zich ontwikkelen, die aan bepaalde levensvoorwaarden geadapteerd zijn, heeft U niet alleen hier, maar ook in andere gevallen tot belangrijke resultaten gevoerd. Ik denk aan Uw proeven met Ureumbacteriën, aan die over boterzuurgisting, over sulfaatreduceerende organismen, vooral aan die over anaërobiose. Hier geldt het een derde hoogst belangrijk vraagstuk, aan welks oplossing Gij meewerkt. PASTEUR had onze denkbeelden omtrent ademhaling een radicale wijziging doen ondergaan door zijn ontdekking van anaërobe organismen. Met behulp van de fraaie methode der sedimentfiguren bij bewegelijke bacteriën kon door U aangetoond worden, dat verschillende mikroben zeer verschillende zuurstofspanningen opzoeken, dat zij een zeer verschillende behoefte aan vrije zuurstof hebben. Uw voortgezette onderzoekingen voerden U ten slotte tot de voorstelling, dat ook de zoogenaamd obligaat anaërobe organismen vrije zuurstof noodig hebben, zij het dan ook zeer weinig, zoodat volgens U beter gesproken wordt van mikro-aërophilen.

Wanneer hier over ademhaling gesproken wordt, denkt natuurlijk ieder ook dadelijk aan Uw studiën over lichtende bacteriën, die zulk een aantal verrassende nieuwe feiten leerden kennen; deze zijn wel is waar niet afkomstig van de laatste tien jaar, maar Gij hebt de toen het eerst gebezigde methode, de auxanographische, ook later nog herhaaldelijk toegepast met schitterend succes. Ik wijs daarbij b.v. op uw onderzoek over de glukase en over het voorkomen daarvan, over het indigo-enzym, over sulfaatreduceerende Bacteriën en zoo vele andere onderzoekingen op het gebied van stofwisselingsprocessen. Hoe belangrijk deze ook zijn, ik zal er hier niet verder op ingaan, om even de aandacht te vragen voor eenige van Uw verhandelingen, die zich op een geheel ander gebied bewegen.

Ik bedoel die, welke betrekking hebben op de veranderlijkheid van mikroben. Steeds werd Uw geest aangetrokken door de studie der erfelijkheidsproblemen; ik behoef slechts te noemen: Uw galstudiën, Uw onderzoek van Cystisus Adami. Het is dan ook begrijpelijk, dat Gij voor deze problemen bij de mikroben naar een oplossing gezocht hebt. In Uw reeds genoemde redevoering hebt Gij er op gewezen, dat in de eerste plaats bij mikro-organismen in zeer korten tijd beschikt kan worden over geheele reeksen van generaties, en dat ten tweede wijziging van uitwendige omstandigheden diepere veranderingen teweegbrengt van de erfelijke eigenschappen, dan men dit ergens bij de hoogere organismen heeft waargenomen. Maar Gij hebt zelf onderzoekingen verricht op dit gebied, b.v. over het verlies van het sporevormend vermogen bij alcoholgisten, maar vooral denk ik daarbij aan de mededeeling hier in deze Akademie door U gedaan op 27 October 1900 over verschillende vormen van erfelijke variatie bij mikroben en aan uw verhandeling van verleden jaar over „Chlorella variegata, ein bunter Mikrobe", een verhandeling waarvan de titel reeds wijst op het merkwaardige van den inhoud. In dit laatste geval hieldt Gij U bezig met groene organismen en dit geeft mij aanleiding nog te wijzen op Uw groote verdiensten, wat de studie der lagere wieren betreft.

Tot voor korten tijd was een studie der mikroskopisch kleine wieren niet wel mogelijk, zoodra men hun eigenschappen wilde onderzoeken geheel onafhankelijk van andere levende wezens. Immers het was niet mogelijk ze in reinkultuur te kweeken; niet alleen wist men weinig of niets van hun physiologische eigenschappen, maar zelfs hun ontwikkelingsgeschiedenis was niet voldoende bekend en tal van duistere punten moesten hier opgehelderd worden. Gij hebt het eerst de mogelijkheid aangetoond van kultuur van groene mikroben op soortgelijke voedingsbodems als de niet groene, eerst van Chlorella vulgaris, later van Pleurococcus vulgaris en andere, zelfs van Diatomeae. Schijnbaar kleine onderzoekingen, maar die den grondslag vormen voor een omwenteling in de studie der lagere Algen, die thans op dezelfde wijze aangevat wordt als met Bacteriën een 25-tal jaren geleden het geval is geweest.

Zooals ik zooeven al zeide, was het niet mijn doel hier een opsomming te geven van al uw onderzoekingen; ik heb slechts op enkele van de meest belangrijke een oogenblik het licht doen vallen, maar ik ga er andere van veel beteekenis voorbij, b.v. die over azijngist, over zwavelwaterstofvorming en over het geslacht Aërobacter, over de oorzaak der mozaiekziekte van de tabak en nog zooveel meer. Trouwens het is uilen naar Athene dragen, wanneer ik er hier

op deze plaats over spreek, immers de meeste van Uw vele onderzoekingen zijn het eerst in de werken van deze Akademie gepubliceerd, vele na een mondelinge voordracht er over. Juist de algemeene beteekenis uwer proefnemingen maakte, dat Gij hier steeds een zeer aandachtig gehoor hadt.

Wij verheugen ons er over, dat het een Nederlander is, aan wie de Nederlandsche LEEUWENHOEK-medaille ditmaal gegeven wordt, terwijl bij vorige gelegenheden aan vreemdelingen die eer te beurt viel. Nog één verschil is er; toen waren het, zooals meestal het geval is bij dergelijke eerbewijzen, mannen, die hun levenstaak vervuld hadden, van wie niet veel meer op wetenschappelijk gebied verwacht kon worden. Gij bevindt U in de kracht van Uw leven, Uw wetenschappelijke productiviteit is veeleer stijgende dan afnemende en wij mogen dan ook wel de hoop uitspreken, dat nog veel belangrijke ontdekkingen op mikrobiologisch gebied door U gedaan zullen worden. Wanneer het mij vergund is daarbij een wensch te uiten, dan weet ik, dat velen met mij gaarne eens een samenvatting van Uwe hand zouden zien van Uw denkbeelden over de biologie der mikroorganismen. Er ligt in Uw verschillende verhandelingen zulk een schat van oorspronkelijke denkbeelden en bijzondere opvattingen dikwijls in enkele zinnen begraven, dat een dergelijke samenvatting zeker met spanning tegemoet zou worden gezien. Er zou ook uit blijken, hoeveel van de tegenwoordige voorstellingen op mikrobiologisch gebied wij eigenlijk aan U te danken hebben; dit is veel meer, dan menigeen weet, die slechts oppervlakkig van Uw werk kennis genomen heeft. Ook daardoor zal Uw naam steeds genoemd worden onder de Nederlanders die belangrijk bijgedragen hebben tot vermeerdering van onze kennis op natuurhistorisch gebied, waardoor Gij de waardige nakomeling zijt van een INGENHOUSZ, een SWAMMERDAM, een LEEUWENHOEK.

De Voorzitter dankt den Heer WENT voor het uitgebrachte verslag en overhandigt de gouden medaille aan den Heer BEIJERINCK, waarna deze, het woord verkregen hebbende, het volgende zegt:

Mijnheer de Voorzitter, Mijnheer WENT!

Ontvangt mijn dank voor Uwe hartelijke woorden, die zoo ondubbelzinnig bewijzen, dat de richting, waarin ik de Mikrobiologie beoefen, de sympathie wegdraagt van de beste beoordeelaars.

Die richting is kort te omschrijven als het onderzoek van de Oekologie der mikroben, dat is van het verband tusschen bepaalde levensvoorwaarden en bepaalde levensvormen die daaraan beantwoor-

den. Daar het mijn overtuiging is, dat deze bij den tegenwoordigen stand der wetenschap de meest noodzakelijke en meest vruchtbare richting is om orde te brengen in onze kennis aangaande dat deel van het natuurlijke stelsel, dat de laagste grens omvat van de organische wereld, en dat ons aanhoudend het groote vraagstuk naar den oorsprong van het leven zelve in scherpe trekken voor oogen stelt, is het mij tot groote voldoening, dat de Akademie blijkbaar de beoefening daarvan in den beoefenaar wil bekronen.

In experimenteelen zin geeft de oekologische opvatting der Mikrobiologie, in twee elkander aanvullende richtingen aanleiding tot een eindeloos getal van proeven, namelijk eenerzijds tot het opsporen van de levensvoorwaarden van reeds door een of andere omstandigheid of door het toeval bekend geworden mikroben, en anderzijds tot de ontdekking van levende wezens, welke bij vooraf vastgestelde levensvoorwaarden verschijnen, hetzij omdat *zij* alleen daarbij kunnen bestaan, of omdat juist zij bij die invloeden de sterksten zijn en hun medestanders overwinnen. Vooral deze laatste methode van onderzoek, die eigenlijk niets anders is dan de ruime toepassing van wat tegenwoordig veelal de elektieve kultuurmethode genoemd wordt, is vruchtbaar en echt wetenschappelijk, en het is niet te veel om te zeggen, dat de Algemeene Mikrobiologie vooral daaraan haren veelzijdigen en verrassenden vooruitgang te danken heeft. Maar ofschoon reeds Leeuwenhoek voor meer dan twee eeuwen bij sommige van zijn onderzoekingen deze zijde der Mikrooekologie in praktijk bracht, en Pasteur daardoor geleid de meeste zijner groote ontdekkingen heeft kunnen doen, is het getal van bewuste beoefenaren daarvan tot nu toe slechts zeer gering gebleven, en ik gevoel, dat ik zeker daartoe mag gerekend worden door den lust die in mij is om bij te dragen tot het grootsche werk, dat op dit gebied te volbrengen valt.

Maar de verdieping der inzichten in een zoo subtielen en moeilijken tak van kennis als de Mikrobiologie schrijdt uiterst langzaam voort, en daarom moet een gebeurtenis als deze, naast voldoening, nog gedachten van anderen aard opwekken. Komende, wanneer het hoogtepunt van het leven bereikt of voorbij is, de blik in het tegenwoordige en de toekomst het helderste is geworden, kunnen er geen illusies meer bestaan aangaande de verhouding van de nieuw gevonden wetenschappelijke feiten tot de afmetingen van den oceaan der waarheid.

Toch zal de herinnering aan dit bewijs van waardeering, toegewezen door een kring als deze, mij, als Nederlandsch geleerde, bij het klimmen der jaren, en wanneer de wetenschap zal ophouden haar loon in zich zelf te dragen, ongetwijfeld de voortzetting van de

bewerking van het gekozen arbeidsveld veraangenamen en verlichten, en wèl dus heb ik reden, u mijne heeren, Voorzitter en Leden der Akademie, mijne gevoelens van groote erkentelijkheid voor dit onvergetelijke oogenblik aan te bieden.

Verder komt aan de orde de bespreking over het door de Heeren WINKLER en BOLK in de Mei-vergadering uitgebracht verslag betreffende „*oprichting van instellingen voor onderzoek der hersenen*". Aan het slot van dat rapport werden *drie* conclusiën voorgesteld, nl. 1°. Aan de Regeering de motieven bloot te leggen, welke de internationale Akademische Commissie voor hersenonderzoek genoopt hebben om de vorming van instituten voor hersenonderzoek te verlangen; 2°. Aan de Regeering de richting aan te geven, die zij om versnippering van krachten te voorkomen de meeste gewenschte acht, te weten: de vorming van één Centraal Instituut voor hersenonderzoek, en 3°. de Regeering te verzoeken de stichting van dit eene centrale Instituut voor hersenonderzoek in Amsterdam in overleg met die Gemeente, met ernst te willen overwegen en ten uitvoer te brengen.

De Voorzitter zegt, dat hij ook met geleerden buiten de Akademie dit rapport heeft besproken. Hij leest een brief voor van den Heer JELGERSMA, en in verband met dit schrijven acht hij het wenschelijk dat de Akademie zich wel vereenigt met de beide eerste conclusies van het rapport, maar dat zij aan de Regeering geen ongevraagd advies geeft over de wijze waarop de Regeering eventueel aan de wenschen van de Afdeeling zal willen te gemoet komen. Hij stelt daarom voor in de 3de conclusie te doen vervallen de woorden „in Amsterdam in overleg met die gemeente" en tevens de passages in het rapport waarop dit gedeelte van de conclusie gegrond is.

De Heer WINKLER bestrijdt dit voorstel. Hij stelt in het licht waarom naar de meening van de stellers van het rapport de vestiging te Amsterdam van principieele beteekenis is voor het welslagen van het bedoelde Instituut. Wil de afdeeling dus een verzoek tot de Regeering richten om tot de stichting van een zoodanig Instituut over te gaan dan zal zij naar de meening van de stellers van het rapport daarbij tevens dienen te verzoeken dat Instituut te Amsterdam te vestigen. Bij stemming wordt het rapport onveranderd goedgekeurd met 31 stemmen tegen 3, en 4 blanco stemmen waaronder die van de stellers van het rapport.

Natuurkunde. De Heer HAGA doet eene mededeeling namens den Heer C. SCHOUTE, over: *„Metingen van het* THOMSON-*effect in kwikzilver".*

Deze metingen zijn ondernomen in aansluiting met de door Prof. H. HAGA verrichte metingen van het THOMSON-effect in kwikzilver (Ann. de l'Ecole Polytechn. de Delft, I, 1885, p. 145; III, 1887, p. 43).

Een uitvoerige beschrijving van de inrichting der proeven is gegeven in mijne Dissertatie. Een deel van de hier vermelde resultaten is later gekregen.

De waarde van de THOMSON'sche constante werd uit de waarnemingen afgeleid door integratie van de door VERDET gegeven differentiaalvergelijking voor de punten van een ongelijk verwarmden homogenen cylindrischen geleider waardoor een stroom gaat. Wordt de constant geworden warmteverdeeling beschouwd in een stuk van zulk een geleider, begrensd door stukken van constante temperatuur, dan is deze vergelijking integrabel en de integraal wordt eenvoudig voor de punten midden tusschen deze grenzen van constante temperatuur, wanneer over het stuk tusschen die grenzen de uitwendige warmtewisseling door geleiding, convectie en straling mag worden verwaarloosd tegenover de andere thermische effecten. De THOMSON'sche constante σ wordt dan

$$\sigma = \frac{i\,w}{2Jq\,\frac{U}{l}} \cdot \frac{\Delta_{Th} u}{\Delta_J u},$$

waarin i de stroomsterkte voorstelt; w den weerstand; J het mechanisch warmteaequivalent; q de doorsnee van den geleider; U het temperatuurverschil tusschen de beide gebieden van constante temperatuur; l den afstand van deze stukken; $2\,\Delta_{Th} u$ de temperatuurverandering die in de middendoorsnee optreedt wanneer de stroomrichting van teeken verandert; $\Delta_J u$ de temperatuurstijging in diezelfde doorsnee tengevolge van de Joule-warmte.

Om bij de omkeering van de stroomrichting $4\Delta_{Th} u$ te kunnen meten inplaats van $2\Delta_{Th} u$ werd het kwikzilver onderzocht in een U-vormige glazen buis, verticaal opgesteld, met het omgebogen deel naar boven. Het bovenstuk van deze U-buis was omgeven door een kookkolfje, waarin verschillende vloeistoffen, (resp. aceton, water, aniline, glycerine) konden worden aan het koken gebracht, met behulp van een electrischen stroom. Zoodoende werd het bovenstuk op een constante temperatuur gehouden. Met hetzelfde doel werden de on-

derste stukken der beide beenen, die met platina-staafjes waren gesloten, in stroomend leidingwater gestoken.

In de stukken van veranderlijke temperatuur werd in doorsneden ter halver hoogte tusschen de constante grenzen de temperatuur gemeten.

Nemen we aan dat na het doorvoeren van den stroom in de eene richting een bepaald temperatuurverschil bestond in die middendoorsneden dan moest de verandering van dat temperatuurverschil door commuteeren van den stroom $4\Delta_{Th}u$ bedragen, wanneer de conditie omtrent uitwendige warmteuitwisseling vervuld was.

Te dien einde was om de stukken van veranderlijke temperatuur een ruime vacuummantel aangebracht, grootendeels van glas, met een metalen bodem, en om redenen van practischen aard was het geheele kookkolfje met een deel van den waterkoeler daarop, in dien mantel opgenomen.

Voor de meting van $\Delta_J u$ werden afzonderlijke waarnemingen gedaan bij een zoo goed mogelijk gelijke stroomsterkte. Door den stroom achtereenvolgens het eene en daarna het andere been te doen doorloopen, werd het temperatuurverschil in de middendoorsneden met een bedrag $2\Delta_J$ veranderd.

Voor de temperatuurmetingen in het kwikzilver werd het thermoelectrisch verschil tusschen het kwik zelf en platina gebruikt. Verschillende soorten platina gedragen zich in dit opzicht geheel verschillend. De sterkste thermostroomen werden verkregen met Iridiumhoudend *Pt* van 10 à 20 pCt. Van dit platina werd in elk der beenen een draad ingesmolten zooveel mogelijk in de midden-doorsnee. Door deze draden met elkaar te verbinden en in den keten een gevoeligen galvanometer op te nemen kon men de temperatuurverschillen $\Delta_{Th}u$ en $\Delta_J u$ in verhouding bepalen. Om deze elk afzonderlijk te kunnen meten, hadden de thermo-electrische constanten van het platina ten opzichte van kwik moeten worden bepaald.

De temperatuursongelijkheid in de middendraden die het gevolg was van een niet geheel te vermijden asymmetrie van de beide beenen der *U* buis werd met behulp van een anderen onveranderlijken thermoketen gecompenseerd. Bij alle waarnemingsserieën werd tevens de galvanometer-uitslag gemeten die deze thermoketen gaf bij bekenden weerstand en bekend temperatuur-verschil aan de contactplaatsen, ten einde veranderingen in de gevoeligheid van den galvanometer of veranderingen in den schaalafstand te elimineeren.

Het quotient $\frac{U}{l}$ werd indirect bepaald. Was de uitwendige warmte-

uitwisseling te verwaarloozen dan moest het temperatuurverval over het stuk van veranderlijke temperatuur, zoo lang de stroom niet doorging, lineair zijn, afgezien van de temperatuurverdeeling nabij de grenzen, en het verval, dat in de middendoorsnee optrad na het doorgaan van den stroom moest met groote benadering hetzelfde zijn, als in het geval dat de stroom niet doorging. De grootheid $\frac{U}{l}$ mag daarom gelijk worden gesteld aan het temperatuurverval in de middendoorsnee.

Ten einde dit verval te meten was in elk van de beenen, ter weerszijden van de midden-doorsnee op een bepaalden afstand daaronder en daarboven, eveneens een platinadraad ingesmolten. Het temperatuurverschil tusschen de dradenparen werd gemeten en gedeeld door den afstand der draden, en dit quotient werd voor $\frac{U}{l}$ in de plaats gesteld.

De draden voor de meting van het temperatuurverval waren van een soort platina, waarvan tevoren de thermo-electrische constanten ten opzichte van kwik nauwkeurig waren bepaald. Dat hetzelfde van de draden in de midden-doorsneden niet kan worden gezegd, maakt het bezwaarlijk, uit de metingen zooals ze gedaan zijn een conclusie te trekken omtrent de lineariteit van het temperatuurverval. Op grond van vóórproeven echter mag worden aangenomen, dat, tusschen bepaalde grenzen voor de waarde van l, de voorwaarde van een lineair verval voldoende is vervuld.

Een groote moeilijkheid heeft bij deze metingen de bestrijding van toevallige thermostroomen gegeven. Vooral bij een commutator in den galvanometerketen kwamen die bezwaren aan het licht.

Contacten van massief homogeen koper hebben het best voldaan.

Bij deze inrichting van de temperatuur-metingen in het kwik moest, gedurende het sluiten van den galvanometerketen, de hoofdstroom door het kwik voor een oogenblik verbroken zijn. Daartoe was de galvanometercommutator gecombineerd met een stroomverbreker voor den hoofdstroom.

De meridiaanveranderingen gedurende de metingen werden geëlimineerd, door telkens vóór de galvanometeruitwijking den ruststand van den galvanometer te noteeren. Deze was weliswaar eenigszins afhankelijk van de sterkte en de richting van den hoofdstroom tengevolge van diens magnetisch veld, maar door het combineeren van waarnemingen bij stelselmatig gecommuteerden hoofdstroom en thermostroom verdween dit bezwaar.

De galvanometer van Carpentier was van het Thomson-type. Met

een gevoelig magneetstelsel volgens PASCHEN, opgehangen aan een kwartsdraad van $\pm 7\,\mu$, voorzien van electrolytische dempers en van klossen van kleinen weerstand (2,76 Ω) voldeed dit instrument aan alle gestelde eischen.

De stroomsterkte werd bepaald door den uitslag te meten van een vijfvleugeligen kwadrantelectrometer (H. HAGA, Versl. van de Verg. Wis- en Nat. Afd. Kon. Akad. 25 Juni 1898) bij het aanleggen aan de kwadranten van de potentialen der uiteinden van een bekenden manganine-weerstand, en dezen uitslag te vergelijken met dien van een WESTON-element.

De gang van de proeven was de volgende:

Geruimen tijd tevoren ($1^1/_2$ à 2 uur) werd de vloeistof in het kolfje aan het koken gebracht, en het stroomende leidingwater in werking gesteld. Daarna werd de stroom in de *U*-buis gesloten. Wanneer de temperatuurverdeeling constant was geworden, werd van den galvanometer eerst de ruststand en daarna de uitwijking afgelezen. Na vijf minuten werden deze aflezingen herhaald maar de galvanometercommutator daarbij in den anderen zin gesloten. Nu werd de stroom in de *U*-buis gecommuteerd en na 10 of 15 minuten opnieuw de galvanometer-aflezingen gedaan. Op overeenkomstige wijze werd bij de metingen van de Joule-warmte gehandeld.

Telkens werden in één waarnemingsreeks zoowel voor de bepaling van $\Delta_{Tk}u$ als van $\Delta_J u$ acht uitslagen afgelezen, vier eerst van de eene grootheid dan acht van de andere en weer vier van de eerste.

Ondertusschen werd in de tijden, noodig voor het constant worden van de temperaturen, van tijd tot tijd de stroomsterkte gemeten, en de temperatuur van het stroomende water afgelezen.

Het temperatuurverval werd vooraf en na afloop bepaald.

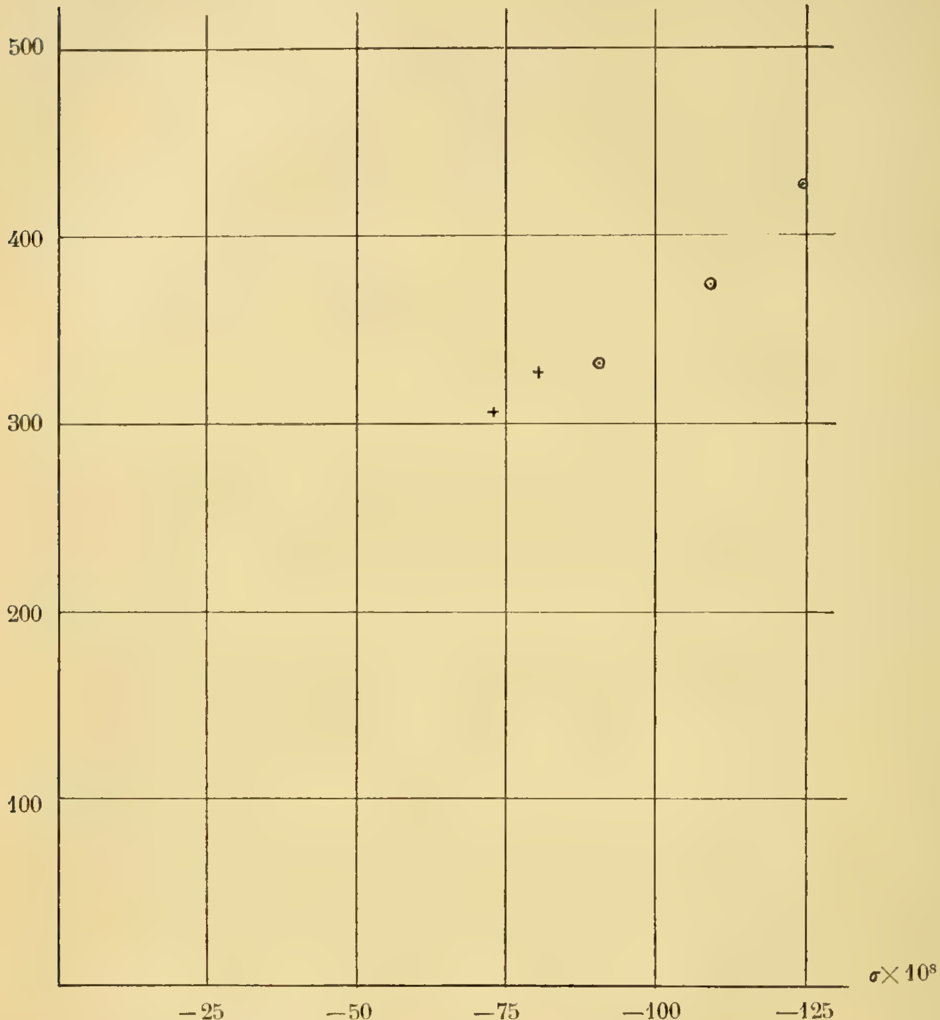
Op deze wijze zijn de volgende uitkomsten verkregen:

	t	$\sigma \times 10^8$
I	32°	— 73
	53°	— 80
II	58°	— 90
	100°	— 108^5
	154°	— 124

De waarnemingen I zijn gemiddelden elk van de resultaten van 4 metingen, die in mijn proefschrift zijn meegedeeld.

De metingen II werden met een nieuw exemplaar van den toestel

verricht, maar overigens onder nagenoeg dezelfde omstandigheden; ze zijn respective uit 2, 2, 1 waarneming afgeleid.



+ Waarnemingsreeks I.
⊙ Waarnemingsreeks II.

De beteekenis der waarde van σ is deze: gaat door een kolom kwik een stroom van één ampère, dan zal tusschen twee opvolgende doorsneden, wanneer de temperaturen in deze doorsneden $t - \frac{1}{2}°$ en $t + \frac{1}{2}°$ zijn, per secunde een hoeveelheid warmte, in gramcaloriën uitgedrukt, ten gevolge van het Thomson-effect worden ontwikkeld, gelijk aan de absolute waarde van σ, indien de stroom zich beweegt in de richting van de stijgende temperatuur.

Uit de grafische voorstelling der waarnemingen blijkt, dat de waarden van σ op weinig na op een rechte lijn liggen, gaande door

den oorsprong, dat dus het THOMSON-effect in kwikzilver recht evenredig is met de absolute temperatuur (T).

Uit de reeks II volgt $\frac{\sigma}{T} = - 284 \times 10^{-11}$; uit I en II gezamenlijk: $- 267 \times 10^{-11}$.

De juiste reden van het verschil tusschen de beide reeksen kan ik niet opgeven; mogelijk is het verschil toe te schrijven aan den invloed, dien een uiterst geringe verontreiniging in kwikzilver op de waarde van het THOMSON-effect kan hebben.

Physiologie. — De Heer PEKELHARING doet een mededeeling over een onderzoek van de Heeren C. J. C. VAN HOOGENHUYZE en H. VERPLOEGH, aangaande *„de afscheiding van kreatinine bij den mensch"*.

Aangezien het spierweefsel, bij plantenetende zoowel als bij vleeschetende dieren, steeds een niet onbelangrijke hoeveelheid kreatine bevat en met de urine dagelijks kreatinine wordt afgescheiden, mag aangenomen worden, dat kreatine als een product der stofwisseling in de spieren wordt gevormd en, in het bloed gekomen, althans voor een deel, door de nieren, in den vorm van het anhydride, kreatinine, wordt verwijderd. Maar er is geen overeenstemming verkregen omtrent de vraag, of de vorming van kreatine aan den arbeid, de samentrekking der spieren gebonden is. Om die vraag te beantwoorden heeft men nagegaan of de hoeveelheid der door de nieren afgescheiden kreatinine na spierarbeid toeneemt. Daarbij zijn verschillende onderzoekers tot verschillende uitkomsten gekomen. De heeren VAN HOOGENHUYZE en VERPLOEGH hebben het onderzoek op nieuw opgevat, gebruik makende van een nieuwe methode om het gehalte der urine aan kreatinine te bepalen, die voor eenigen tijd door FOLIN werd medegedeeld [1]).

De methode van FOLIN berust op de reactie van JAFFÉ, die hierin bestaat, dat bij een oplossing van kreatinine pikrinezuur en een overmaat van natronloog gevoegd wordt, tengevolge waarvan de vloeistof een roodbruine kleur aanneemt, die van de kleur van een oplossing van kaliumbichromaat niet te onderscheiden is. Van deze reactie wordt op de volgende wijze gebruik gemaakt: 5 CC. urine wordt in een maatkolf vermengd met 15 CC. pikrinezuur 1.2 °/₀ en 5 CC. natronloog 10 °/₀. Na 5 minuten staan wordt water toegevoegd tot

---

1) Zeitschr. f. Physiol. Chemie, Bd. XLI, S. 223.

een volumen van 250 CC. Deze oplossing wordt door FOLIN in den colorimeter van DUBOSCQ vergeleken met een $^1/_2$ normaal-oplossing van kaliumbichromaat, waarvan een 8 mm. hoog zuiltje juist dezelfde intensiteit van kleur vertoont als een 8.1 mm. hoog zuiltje van een oplossing van 10 mgr. kreatinine met 15 CC. pikrinezuuroplossing en 5 CC. natronloog, tot 500 CC. verdund.

Inplaats van den colorimeter van DUBOSCQ gebruikten VAN HOOGENHUYZE en VERPLOEGH een volgens hun aanwijzingen vervaardigd toestelletje, dat volkomen aan de eischen voldeed. Bij elke bepaling werden door ieder van hen, terstond na elkaar, 5 aflezingen verricht van de hoogte van het zuiltje der oplossing van kreatinine waarbij de kleur juist dezelfde intensiteit had als een 8 mm. hoog zuiltje van de oplossing van kaliumbichromaat. De enkele aflezingen, waarvan dan het gemiddelde genomen werd, liepen zeer zelden meer dan 0.1, nooit meer dan 0.2 mm. uiteen. Het bleek intusschen dat de temperatuur invloed heeft op de reactie, in dien zin, dat de kleur der kreatinine-oplossing door verhooging der temperatuur donkerder wordt. Daarom werd voor de verdunning altijd water gebruikt waarvan de temperatuur niet noemenswaard van 15° C. afweek. De door FOLIN gevonden verhouding werd bevestigd. Een oplossing van 10 mgr. zuivere kreatinine in 500 CC. op de aangegeven wijze behandeld, leverde als gemiddelde van 10 waarnemingen 8.14 mm. (max. 8.2, min. 8.1), waaruit dus een hoeveelheid van 9.951 inplaats van 10 mgr. zou worden afgeleid.

De uitkomsten verliezen aan nauwkeurigheid wanneer het gehalte der oplossing aan kreatinine veel grooter of kleiner is dan 10 mgr. op 500 CC. Daarom werd, telkens als de aflezing hooger dan 10.5 of lager dan 5 kwam, de bepaling herhaald met 10 CC. urine, in het eerste geval tot 250, in het tweede tot 1000 CC. verdund.

De methode van FOLIN heeft groote voordeelen boven de tot dusver steeds gebruikte methode van NEUBAUER, waarbij de kreatinine uit een alkoholisch extract der urine door middel van chloorzink wordt neergeslagen en daarna gewogen. Niet alleen neemt de methode van FOLIN veel minder tijd in beslag en vereischt zij veel kleinere hoeveelheden urine, zoodat zij het gemakkelijk maakt door het onderzoek van verschillende porties urine de schommelingen in de afscheiding in den loop van den dag te leeren kennen, maar zij wint het ook in betrouwbaarheid. Bij de methode van NEUBAUER kan men het gevaar niet ontgaan dat, onder den invloed der alkalische reactie, door de toevoeging van kalkmelk ter verwijdering van phosphaten ontstaan, een deel der kreatinine in kreatine verandert. Dit gevaar kan verminderd, maar niet geheel weggenomen worden door het

filtraat, vóór het uitdampen, door middel van zoutzuur zuur te maken, waarna dan weer ten slotte, om de precipitatie van kreatininechloorzink niet te belemmeren, het zoutzuur door toevoeging van natriumacetaat weggenomen moet worden. Bovendien zijn er aan de methode van NEUBAUER nog andere bewaren verbonden die niet geheel te vermijden zijn. De van phosphaten bevrijde urine wordt tot stroopdikte ingedampt en daarna met alkohol uitgetrokken. Er kan nu licht een deel van de kreatinine in de door toevoeging van alkohol hard geworden zoutmassa achterblijven. Wil men dit gevaar ontloopen door het indampen niet ver voort te zetten, dan stuit men weer op het bezwaar dat nu de alkohol door het nog aanwezige water verdund wordt, ten gevolge waarvan het kreatinine-chloorzink onvolledig uitkristalliseert. Want deze verbinding is wel onoplosbaar in absoluten, maar niet in waterhoudenden alkohol. Er wordt dus bij de toepassing dezer methode altijd te weinig kreatinine gevonden.

VAN HOOGENHUYZE en VERPLOEGH hebben de oplosbaarheid van kreatinine-chloorzink in alkohol onderzocht door uit urine bereide, zooveel mogelijk gezuiverde, gedroogde kristallen van deze stof een tijd lang in gesloten fleschjes, bij kamertemperatuur, onder alkohol van verschillende sterkte, bij herhaald omschudden te laten staan en daarna met behulp van FOLIN's methode te bepalen hoeveel kreatinine in den alkohol opgelost was. Zij vonden:

in	100	C.C.	alkohol	99 °/₀	een spoor van	kreatinine
,,	,,	,,	,,	93 °/₀	5.6 mgr.	,,
,,	,,	,,	,,	72 °/₀	32.1 ,,	,,
,,	,,	,,	,,	50 °/₀	104.5 ,,	,,

In overeenstemming hiermede verkregen zij uit urine meer kreatinine-chloorzink wanneer het alkoholisch extract, vóór de toevoeging van chloorzink, nogmaals tot bijna droog toe uitgedampt en dan weer in sterken alkohol opgenomen werd, dan bij de gewone wijze van behandeling. Ook konden zij in de van het kreatininechloorzink afgefiltreerde vloeistof altijd nog, zoowel door de reactie van WEYL als door die van JAFFÉ, kreatinine aantoonen.

De methode van NEUBAUER geeft dus altijd verlies en wel, waar het vooral op aankomt, een verlies waarvan het bedrag niet juist in rekening te brengen is. Men is daarom niet gerechtigd aan met behulp van deze methode waargenomen kleine schommelingen in de afscheiding van kreatinine waarde toe te kennen. Bij de methode van FOLIN daarentegen is een dergelijke bron van onzekerheid niet aanwezig, indien de duur van de reactie — 5 minuten — goed in acht genomen, de vloeistof met water van kamertemperatuur op

het gewenschte volumen gebracht en de bepaling terstond daarna verricht wordt.

De Heeren van Hoogenhuyze en Verploegh hebben nu bij zich zelven onderzocht of vermeerdering van de afscheiding van kreatinine tengevolge van spierarbeid kon worden waargenomen.

Daartoe werd in iedere proefreeks de urine dagelijks op gezette tijden verzameld, namelijk, 's ochtends in de eerste proefreeks 9, in alle latere 8 uur, 's middags 12 uur en $4^1/_2$ uur en 's avonds $11^1/_2$ uur. Iedere portie werd gemeten en in twee gelijke helften verdeeld. De eene helft van elke portie werd voor een kreatininebepaling gebruikt; de andere helften werden bijeengevoegd, waarna van het mengsel weder het gehalte aan kreatinine bepaald en bovendien een stikstofbepaling volgens Kjeldahl gedaan werd. Zoo werd tevens een controle van de kreatininebepaling verkregen. In alle proefreeksen was de overeenstemming tusschen het cijfer van de totale hoeveelheid kreatinine en de som der vier porties zeer bevredigend.

Als de urine van één dag werd beschouwd de hoeveelheid die van 's middags 12 uur tot den volgenden ochtend 8 of 9 uur werd verzameld.

Gedurende elke proefreeks werd dagelijks een bepaalde hoeveelheid voedsel gebruikt. Alleen in de eerste reeks werd nog koffie en thee gedronken; in alle latere uitsluitend water.

I. Van 8 tot 24 April 1904, 17 dagen achtereen, werd voedsel gebruikt bestaande uit brood, boter, kaas, melk, havermout, suiker, vleesch, eieren, aardappelen en rijst, dagelijks evenveel. Het bevatte:

voor v. H. 118 grm. eiwit, 146 grm. vet,
326 grm. koolhydr.; 40.8 Cal. p. K.G.
voor V. 115 grm. eiwit, 81 grm. vet,
327 gram. koolhydr.; 38.6 Cal. p. K.G.

Op de arbeidsdagen werd bovendien door ieder 50 grm. suiker gebruikt.

Den 11den, den 16den en den 21sten April werd telkens een fietstocht gemaakt, waarbij $2^1/_2$ à 3 uur, zonder rusten, krachtig werd doorgereden. De andere dagen werden aan werk in het laboratorium besteed, terwijl de avonden rustig werden doorgebracht.

De afscheiding van kreatinine onderging geen merkbare verandering tengevolge van den spierarbeid. Zij schommelde bij beide onderzoekers gedurende de geheele proef niet onbelangrijk. Zij bedroeg gemiddeld:

bij v. H.	14 rustdagen,	2.116 gr. daags,	(max. 2.401,	min. 1.821 gr.)
„ V.	„ „	1.998 „ „	(„ 2.158	„ 1.858 „)
„ v. H.	3 arbeidsd.	2.147 „ „	(„ 2.325	„ 1.925 „)
„ V.	„ „	2.015 „ „	(„ 2.058	„ 1.949 „)

Het verschil is zoo gering dat men daaraan wel geen gewicht kan hechten. Ook op de dagen die op den spierarbeid volgden, bewogen zich de cijfers der kreatinine binnen de gewone, dagelijks voorkomende schommelingen.

De afscheiding van stikstof was gedurende de geheele proef bij beiden vrij onregelmatig.

II. Van 22 Juli tot 2 Juli 1904, 11 dagen, werd de proef herhaald met minder rijkelijk voedsel, dat in het bijzonder minder rijk was aan eiwit. Het bevatte:

v. H.	71.5 gr. eiwit,	125 gr. vet,	351 gr. Koolhydr.;	33.7 Cal. p. Kg.
V,	80.5 „ „	74.75 „	358 „ „	34.6 „ „ „

Op 1 Juli werd een fietstocht gemaakt van 3 uren (50 KM.).

De afscheiding van kreatinine bedroeg gemiddeld:

	10 rustdagen	arbeidsdag
v. H.	1.983 (max. 2.042, min. 1.809 gr.)	1.997 gr.
V.	2.039 („ 2.174, „ 1.920 „)	2.049 „

Ook op den dag die op den spierarbeid volgde steeg de afscheiding van kreatinine niet.

III. Terwijl tot dusver nog eenig vleesch gebruikt was — in proefreeks II slechts 50 gr. daags — werd nu de proef genomen met voedsel dat in het geheel geen kreatine bevatte. Bovendien werd het nog armer gemaakt aan eiwit. De proef duurde van 7 tot 29 Juli 1904, 23 dagen achtereen.

Van 7 Juli tot en met 17 Juli werd alleen brood, boter, kaas, rijst en suiker gebruikt, bevattende:

v. H.	50 gr. eiwit,	115 gr. vet,	344 gr. koolhydr.;	31.2 Cal. p. Kg.
V.	50 „ „	74 „ „	344 „ „	33.8 „ „ „

Van 18 Juli af werd de rijst voor een deel vervangen door aardappelen, en de hoeveelheid boter verminderd, zoodat nu het rantsoen werd:

v. H.	47 gr. eiwit,	98 gr. vet,	337 gr. koolhydr.;	29,5 Cal. p. Kg.
V.	47 „ „	64 „ „	337 „ „	30.1 „ „ „

Op 28 en 29 Juli werd aan dit voedsel toegevoegd voor ieder 5 eieren daags.

Den 15den, den 20sten en den 23stan Juli werd nu weder spierarbeid verricht, terwijl de overige dagen met bezigheden in het laboratorium die weinig inspanning van de spieren vorderden werden doorgebracht. Op 15 Juli werd een fietstocht gemaakt, waarbij in 3 uren 54 KM. afgelegd werden, Op 20 en 23 Juli werd telkens 2½ uur achtereen vermoeiende kamergymnastiek gemaakt, met halters van 10 Kg. en met den Chest-expander en den Combined developer van SANDOW, waarbij er voor gezorgd werd dat alle spieren van den romp en de ledematen zooveel mogelijk in werking kwamen.

Wanneer de eerste drie dagen van het schrale diëet, 7, 8 en 9 Juli, waarin de afscheiding van stikstof bij VAN HOOGENHUYZE van 14.562 tot 9.045 gr. en bij VERPLOEGH van 13.721 tot 10.234 gr. daalde, als een overgangstijdperk, buiten rekening gelaten worden, en de laatste twee dagen, 28 en 28 Juli, waarop ongeveer 30 gr. eiwit daags meer genomen werd, eveneens, dan blijkt de afscheiding van kreatinine in 15 rustdagen gemiddeld daags bedragen te hebben:

bij v. H. 1.836 gr. (max. 1.935, min. 1.693 gr.)
„ V. 1.962 „ („ 2.079, „ 1.876 „)

terwijl op de arbeidsdagen werd gevonden:

bij v. H. 15 Juli 1.908, 20 Juli 1.921, 23 Juli 1.974 gr. kreatinine.
„ V. „ „ 2.142, „ „ 1.947, „ „ 1.937 „ „

Hier is dus op den arbeidsdag het cijfer bij VAN HOOGENHUYZE telkens, bij VERPLOEGH eenmaal boven het gemiddelde. Intusschen gaan de afwijkingen de schommelingen die steeds, ook zonder belangrijke inspanning van de spieren gevonden worden, niet te boven. De bij VERPLOEGH op 15 Juli gevonden waarde overtreft wel is waar het maximum in de periode der rustdagen, maar het verschil, 63 mgr., is zoo gering, dat daaraan, in verband met de lagere cijfers op de beide andere arbeidsdagen, wel geen beteekenis mag worden gehecht.

De twee laatste dagen van deze reeks, waarop geen spierarbeid verricht, maar aanzienlijk meer eiwit opgenomen werd, bedroeg de afscheiding van kreatinine:

bij v, H. 28 Juli 1.955 gr., 29 Juli 1.959 gr.
„ V. „ „ 2.053 „ „ „ 1.984 „

terwijl bij beiden de afscheiding van stikstof van ongeveer 8 tot 11 grm. daags steeg.

IV. In September 1904 werd een nieuwe proef genomen, om na te gaan, vooreerst of voorafgaande oefening der spieren wellicht eenige verandering in de uitkomst zou brengen, dan om den invloed

van overmatigen arbeid te onderzoeken, en eindelijk om te zien of door overmatigen arbeid bij geheel onvoldoende voeding de afscheiding van kreatinine vermeerderd zou worden.

Nadat drie weken lang dagelijks gymnastische oefeningen naar de methode van SANDOW verricht waren, werd de proef op 26 September begonnen met voedsel van dezelfde samenstelling als het van 18 tot 27 Juli gebruikte, nauwelijks voldoende en arm aan eiwit. Dit voedsel werd 9 dagen achtereen, tot 4 October, gebruikt. Op 29 September werd 2½ uur lang, met korte tusschenpoozen met SANDOW's werktuigen gewerkt. 2 October werd overmatige arbeid verricht, bestaande in een wandeling van 21 K.M. 's ochtends van 9 tot 12 uur, een wandeling van 10 K.M. in 2 uren in den namiddag en 1 uur werken met halters 's avonds.

Op de 6 rustdagen van 27 September tot 4 October (den eersten dag, 26 September werd de urine niet onderzocht) werd gemiddeld daags afgescheiden:

v. H. 1.859 (max. 1.977, min. 1.755) gr. kreatinine
V. 1.925 („ 2.047, „ 1.860) „ „

terwijl op 29 September gevonden werd:

v. H. 2.001, V. 1.979 gr. kreatinine
op 2 October „ 1.859, „ 1.945 „ „

Dat aan het eenigszins hooge cijfer van VAN HOOGENHUYZE op 29 September niet veel beteekenis toekomt voor den invloed van spierarbeid op de afscheiding van kreatinine, blijkt als men de afzonderlijke porties van dien dag in aanmerking neemt. In de eerste portie, dus in de urine 's ochtends tusschen 8 en 12 uur afgescheiden, nog voordat met den spierarbeid begonnen was, werd reeds 0.404 gr. kreatinine gevonden, tegen 0.331 gr. en 0.345 gr. in de overeenkomstige porties van den vorigen en den volgenden dag.

Nadat gedurende 9 dagen gewoon voedsel gebruikt was, werd nu 5 dagen achtereen voedsel in geheel onvoldoende hoeveelheid genomen, bestaande uit brood, aardappelen, boter en kaas. Het bevatte:

v. H. 36.6 gr. eiwit, 43 gr. vet, 186 gr. koolhydr.; 15 Cal. p. Kg.
V. 29.7 „ „ 34,7 „ „ 158 „ „ 15 „ „ „

Op 16 October werd 's ochtends 42 K.M. gefietst in 2½ uur. In het eerste uur werd 20 K.M. gereden, maar daarna kon, tengevolge van honger en vermoeienis slechts een geringe snelheid volgehouden worden. 's Middags werd van 2 tot 5 uur 16 K.M. geloopen en daarna werd 's avonds nog met halters gewerkt. Het gevolg was dat beiden zich nog den volgenden dag uiterst vermoeid gevoelden.

Bij deze kort durende proef heeft de berekening van gemiddelden geen waarde. De loop der afscheiding van kreatinine was aldus:

	v. H.	V.	
14 Oct.	2.020	1.908	
15 „	1.702	1.934	
16 „	1.775	1.899	arbeidsdag
17 „	1.831	1.938	
18 „	1.861	1.868	

Ook hier, waar het organisme aan het voedsel niet genoeg had om de kosten van den spierarbeid te bestrijden, zooals ook bleek uit de vermeerdering van de stikstofafscheiding op den arbeidsdag, kan zeker niet van een duidelijken invloed van spierarbeid op de afscheiding van kreatinine gesproken worden.

Anders is het echter indien dagen achtereen in het geheel geen voedsel gebruikt wordt. De Heeren VAN HOOGENHUYZE en VERPLOEGH vonden de gelegenheid ook hieromtrent waarnemingen te doen, bij de „hongerkunstenares" FLORA TOSCA, een krachtige jonge vrouw, die zich gedurende een hongerkuur te 's-Gravenhage, in een dag en nacht voor het publiek toegankelijk lokaal, voor het onderzoek beschikbaar stelde. De urine werd dagelijks in drie porties van 's ochtends 10 tot 's middags 4, van 's middags 4 tot 's avonds 10 en van 's avonds 10 tot den volgenden ochtend 10 uur verzameld, dagelijks op een vasten tijd naar het Physiologisch Laboratorium te Utrecht verzonden en daar terstond in bewerking genomen.

In den ochtend van 10 Juni 1905 werd het laatste voedsel gebruikt. Daarna werd niets meer genomen dan mineraalwater (Drachenquelle), tot aan 25 Juni. Behalve kreatinine werden nog verscheidene andere bestanddeelen der urine dagelijks bepaald. Daaromtrent kan ik hier intusschen volstaan met de mededeeling dat uit den loop van de afscheiding van stikstof, ureum, acidum uricum, en phosphorzuur voldoende bleek dat inderdaad geen voedsel gebruikt werd.

Gedurende de geheele veertiendaagsche hongerperiode werd zooveel mogelijk volstrekte lichaamsrust in acht genomen, behalve op 17 Juni, toen TOSCA zich, gedurende 2 uren, met korte rustpoozen, onder toezicht van den Heer VERPLOEGH, bezig hield met gymnastische bewegingen met halters van 1 Kg. Daarbij werden 13 verschillende bewegingen gemaakt, de eerste tien elk 20 maal, de laatste drie elk 10 maal. De bewegingen werden zoo gekozen dat daarbij zooveel mogelijk spieren in werking moesten komen.

Het onderzoek der urine leerde nu dat bij het hongeren de afscheiding van kreatinine, zooals ook van de andere stofwisselingsproducten,

steeds afnam. Maar de spierarbeid bracht plotseling een onmiskenbare vermeerdering te weeg, niet op dien dag zelven, maar op den volgenden. Nog op den derden dag was de invloed te bespeuren, hetgeen trouwens ook met betrekking tot de totale hoeveelheid stikstof het geval was. Op den eersten dag, toen nog voedsel gebruikt was, bedroeg de hoeveelheid kreatinine 1.087 gr. Daarna daalde zij snel en tamelijk regelmatig, totdat zij op den dag van den spierarbeid slechts 0.469 gr. bedroeg, om den dag daarop tot 0.689 te stijgen. In de drie dagen vóór den spierarbeid werd te zamen 1.662, in de drie dagen daarna 2.006 gr. kreatinine afgescheiden. Daarna daalde de afscheiding weer tot op nagenoeg 0.5 gr. daags, om dan vrij wel constant te blijven.

Uit het medegedeelde blijkt dat, zelfs bij een geheel regelmatige voeding en bij vermijding van allen inspannenden spierarbeid, de dagelijksche afscheiding van kreatinine, zooals ook reeds in 1869 door K. B. Hofmann medegedeeld werd [1]), vrij belangrijke schommelingen ondergaat. Daarmede is niet voldoende rekening gehouden door die onderzoekers, die, als Moitessier [2]) en als Gregor [3]), uit hun bevindingen in proefreeksen van drie, vier of vijf dagen, waarbij de kreatinine als chloorzinkverbinding uit het alkoholisch extract der urine werd neergeslagen, hebben afgeleid dat de afscheiding van kreatinine ten gevolge van spierarbeid toeneemt. Het komt mij daarom voor dat meer waarde te hechten is aan de slotsom die Van Hoogenhuyze en Verploegh uit hun waarnemingen getrokken hebben, dat bij den mensch door spierarbeid slechts dan vermeerdering van de afscheiding van kreatinine veroorzaakt wordt, indien het organisme, door onthouding van voedsel, gedwongen wordt op eigen kosten te teren.

Zoo nu de kreatinine die in de urine van normale en normaal gevoede menschen en dieren gevonden wordt, niet, al was het ook maar voor een deel, te beschouwen is als een product bij de samentrekking der spiervezel ontstaan, dan is het de vraag welke beteekenis dan aan dit bestanddeel der urine gehecht moet worden.

Sedert Meissner's beroemde onderzoekingen [4]) is het bekend dat het gebruik van vleesch als voedsel tot de afscheiding van kreatinine moet leiden, aangezien kreatinine en kreatine, hetzij door resorptie uit het spijsverteringskanaal, hetzij door inspuiting onder

[1]) Virchow's Archiv, Bd. XLVIII, S. 358.

[2]) Thèse, Montpellier, 1891.

[3]) Zeitschr. f. Physiol. Chemie, Bd. XXXI, S. 98.

[4]) Zeitschr. f. rat. Med. Bd. XXXI, 1868, S. 234,

de huid in het bloed gebracht, geheel of bijna geheel door de nieren als kreatinine wordt verwijderd.

De hoeveelheid kreatine in vleesch is vrij belangrijk. Gewoolijk wordt zij als 0.2°/₀ à 0.3°/₀ van de versche spierzelfstandigheid opgegeven. [1]) Met behulp van FOLIN's methode hebben VAN HOOGENHUYZE en VERPLOEGH opnieuw daarnaar een onderzoek ingesteld.

500 gr. vleesch, zoo zorgvuldig mogelijk van vet en pezen bevrijd, en fijn gehakt, werd met chloroformwater aangeroerd en, na eenige uren bij kamertemperatuur gestaan te hebben, uitgeperst. Deze bewerking werd nog twee malen herhaald. Daarna werd het uitgeperste vleesch twee uren lang met water gekookt en, na afkoeling, opnieuw uitgeperst. De filtraten werden bij elkaar gevoegd, bij zwak zure reactie, ter verwijdering van eiwitstoffen, gekookt, na afkoeling tot op 4000 CC. aangevuld en gefiltreerd. Van het filtraat werd 500 CC. tot op 100 CC. ingedampt en opnieuw gefiltreerd. 80 CC. van dit filtraat werd met 50 CC. n. $H_2 SO_4$ tweemaal 24 uren in het waterbad gekookt, om alle kreatine in kreatinine te veranderen. Daarna werd het gehalte aan kreatinine colorimetrisch bepaald. Telkens werd van dezelfde vleeschsoort, van verschillende dieren, tweemaal een bepaling gedaan. Zoo werd gevonden :

Rund	I	3.688	gr.	kreatinine:	4.378	gr.	kreatine	p. Kg.	vleesch
	II	3.898	,,	,,	4.522	,,	,,	,, ,,	,,
Schaap	I	3.499	,,	,,	4.059	,,	,,	,, ,,	,,
	II	3.608	,,	,,	4.185	,,	,,	,, ,,	,,
Varken	I	3.718	,,	,,	4.313	,,	,,	,, ,,	,,
	II	4.070	,,	,,	4.721	,,	,,	,, ,,	,,
Paard	I	3.244	,,	,,	3.763	,,	,,	,, ,,	,,
	II	3.395	,,	,,	3.948	,,	,,	,, ,,	,,

Zelfs bij een rijkelijk gebruik van vleesch of bouillon kan dus de door de nieren afgescheiden kreatinine (1.5 à 2 gr. of meer in 24 uren) slechts voor een deel van de kreatine van het voedsel afgeleid worden. Het is bovendien welbekend en uit de boven medegedeelde waarnemingen opnieuw ten duidelijkste gebleken, dat de afscheiding van kreatinine niet of nauwelijks onder de norma daalt wanneer het voedsel in het geheel geen kreatine of kreatinine bevat. Het organisme vormt uit het eiwit waarover het beschikt zelf kreatine als een stofwisselingsproduct.

Het zou denkbaar zijn dat de aard van het als voedsel opgenomen eiwit van beteekenis was voor de vorming van kreatine. In dat geval was het mogelijk dat vooral zulk eiwit kreatine zou leveren,

---

[1]) Zeitschr. f. Biol. Bd. IV, 1868. S. 77.

waaruit door hydrolyse veel arginine, een meer samengesteld afgeleide van guanidine, verkregen kan worden. Volgens de onderzoekingen van KOSSEL en zijn leerlingen kan uit lijm bijna dubbel zooveel arginine vrij gemaakt worden als uit caseine; uit lijm 9.3 %, [1]) uit caseine 4.8 %. [2])

VAN HOOGENHUYZE en VERPLOEGH hebben daarom door een nieuwe proefreeks onderzocht of het gebruik van caseine of van gelatine de afscheiding van kreatinine verhoogt, zoo ja, in welke mate.

V. Op 7 April 1905 werd begonnen met het gebruik van hetzelfde voedsel als in reeks IV.

v. H.	47 gr. eiwit,	98 gr. vet,	337 gr. koolhydr.;	29.5	Cal. p. K.G.
V.	„ „ „	64 „ „	337 „ „	30	„ „ „

Op 12, 13 en 14 April werd telkens 50 gr. volgens HAMMARSTEN uit koemelk bereide caseine gebruikt, 's middags om 12 uur 25 gr. en 's avonds om 6 uur nogmaals 25 gr. Om het totale scheikundig arbeidsvermogen van het voedsel onveranderd te laten, werd op deze dagen zooveel minder aardappelen genomen dat de hoeveelheid koolhydraten van 337 tot 287 daalde, Daarna werd weer het voedsel als op 7 April genomen tot 19 April. Op 20, 21 en 22 April werd telkens in plaats van 50 gr. koolhydraat 50 gr. gelatine uit den handel, goed uitgewasschen met water, gebruikt, evenals de caseine in twee porties, ieder van 25 gr. 23 en 24 April werd weer het eerste dieet gevolgd.

In 10 dagen gedurende welke het voedsel met 47 gr. eiwit daags gebruikt werd (de eerste twee dagen, 7 en 8 April, die nog onder den invloed stonden van het de vorige dagen gebruikte voedsel, werd de urine niet onderzocht) bedroeg de afscheiding van kreatinine:

v. H.	gemiddeld	1.813 gr.	(max. 1.921,	min. 1.706 gr.)	daags
V.	„	1.850 „	(„ 1.990,	„ 1.723 „)	„

Op de dagen waarop caseine of gelatine gebruikt werd steeg wel de afscheiding van stikstof, maar de afscheiding van kreatinine niet of althans niet noemenswaard. Zij bedroeg op de drie caseine-dagen:

v. H.	gemiddeld	1.913 gr.	(max. 2.009,	min. 1.836 gr.)	daags
V.	„	1.897 „	(„ 1.934	„ 1.834 „)	„

en op de drie gelatine-dagen:

v. H.	gemiddeld	1.800 gr.	(max. 1.813,	min. 1.783 gr.)	daags
V.	„	1.872 „	(„ 1.881	„ 1.868 „)	„

[1]) Zeitschr. f. Physiol. Chemie. Bd. XXXI. S. 207.
[2]) Ibid. Bd. XXXIII, S. 356.

Evenals in proefreeks II, zooals straks vermeld is, na het toevoegen van 5 eieren daags aan voedsel dat 47 gr. eiwit bevatte, slechts een al te onbeduidende vermeerdering van de afscheiding van kreatinine gevonden werd om daaraan waarde te mogen toekennen, evenzoo bleek de toediening van caseine en van gelatine zonder invloed van eenige beteekenis te zijn, ofschoon het toegevoerde eiwit, zooals de stikstofbepalingen leerden, wel degelijk geresorbeerd en in het lichaam ontleed werd.

Voor korten tijd heeft FOLIN uitvoerige onderzoekingen over de bestanddeelen der menschelijke urine medegedeeld en daaraan beschouwingen vastgeknoopt [1]), waarmede de waarnemingen van VAN HOOGENHUYZE en VERPLOEGH geheel in overeenstemming zijn.

Vroeger heeft MEISSNER reeds uit zijn bevindingen afgeleid, dat de oorsprong van de kreatinine in het organisme der zoogdieren een geheel andere moet zijn als die van het ureum, waarmede de meeste stikstof uit het lichaam verwijderd wordt [2]). FOLIN trekt dit besluit op nieuw en gaat daarvan, in verband met zijn waarnemingen omtrent de afscheiding van andere stikstofhoudende stoffen en zwavelverbindingen, uit bij het opstellen van een nieuwe theorie over de ontleding van eiwit in het dierlijk lichaam, die hij in de plaats stelt van de welbekende voorstellingen daaromtrent van VOIT en van PFLÜGER. Ten onrechte heeft men, zoo betoogt FOLIN, bij de behandeling van het verbruik van eiwit door het organisme in de allereerste plaats steeds gelet op de geheele hoeveelheid stikstof die het lichaam verlaat in verhouding tot de hoeveelheid die er aan wordt toegevoerd en daarbij de hoeveelheden waarin de verschillende stofwisselingsproducten in de urine voorkomen, niet voldoende in rekening gebracht. Wanneer de hoeveelheid eiwit in het voedsel vergroot of verkleind wordt, dan stijgt of daalt daarmede de afscheiding van stikstof, totdat na korten tijd weder een toestand van evenwicht, waarbij in- en uitvoer van stikstof aan elkaar gelijk zijn, bereikt is. De veranderlijkheid waarop de omzetting van eiwit berust, openbaart zich echter niet met betrekking tot alle stikstofhoudende stoffen, maar voor verreweg het grootste deel met betrekking tot het ureum. De afscheiding van kreatinine daarentegen en, ofschoon in mindere mate, ook die van acidum uricum, is vrij wel onafhankelijk van den rijkdom van het voedsel aan eiwit. Men moet dus onderscheiden, een onder den invloed van het voedsel veranderlijke omzetting van eiwit, waarvan in de eerste plaats de vorming van ureum afhangt en die, naar FOLIN's opvatting, grootendeels zoo niet geheel in de spijsverteringsorganen — in de

[1]) Amer. Journ. of Physiol. Vol. XIII, p 45. p. 66 p. 117.

[2]) l. c. S. 295.

holte van den darm, in het darmslijmvlies, in de lever — plaats vindt, en daarnaast een veel minder veranderlijke omzetting van eiwit in de verschillende organen, die niet onmiddellijk van het voedsel, maar van de levenswerkzaamheid der weefsels afhankelijk is.

Bij de stofwisseling in de weefsels ontstaan zonder twijfel stikstofhoudende ontledingsproducten van verschillende samenstelling. Daaronder behoort, zooals door NENCKI, SALASKIN en hun medewerkers is aangetoond, ammonia, die door de lever in het onschadelijke ureum wordt veranderd. Bovendien wordt er in het organisme ook buiten de lever ureum gevormd. Dit stofwisselingsproduct ontstaat dus voor een deel, zooals FOLIN het uitdrukt, „endogeen", ten gevolge van de vrij wel gelijkmatige omzetting van eiwit in de weefsels, voor een ander deel „exogeen", in grootere of kleinere hoeveelheid, al naarmate er meer of minder eiwit in het spijsverteringskanaal wordt opgenomen. Het is echter niet mogelijk in de urine deze beide deelen van elkander te onderscheiden. Wel daarentegen geeft de afscheiding van kreatinine, waarop de spijsvertering, als het voedsel geen kreatine bevat, geen onmiddellijken invloed heeft, een aanwijzing omtrent de intensiteit van de omzetting van eiwit in de weefsels. Daarbij is wel in de eerste plaats, maar volstrekt niet uitsluitend, aan het spierweefsel te denken, aangezien zonder twijfel ook in andere weefsels kreatine gevormd wordt.

Het schijnt niet noodig aan te nemen dat al de kreatine die in de weefsels gevormd wordt als kreatinine uit het lichaam wordt verwijderd. Reeds de waarnemingen van MEISSNER geven aanleiding tot het vermoeden dat kreatine als een „intermediair" stofwisselingsproduct te beschouwen is, zooals dat door BURIAN en SCHUR voor het acidum uricum is aangetoond. MEISSNER kon althans in de circulatie gebrachte kreatinine niet geheel in de urine terugvinden. Wel vond hij dat na inspuiting van kreatine onder de huid niet alleen de geheele ingespoten hoeveelheid met de urine weer afgescheiden werd, maar zelfs nog 20 mgr. kreatinine daarbij, maar het bleef daarbij onzeker hoeveel daarvan van de stofwisseling van het dier afkomstig was.

Om ook hieromtrent eenig licht te verkrijgen, hebben VAN HOOGENHUYZE en VERPLOEGH weder een proef genomen, waarbij hetzelfde voedsel, met 47 gr. eiwit daags, genomen werd als in de vorige reeks.

VI. De proef duurde van 17 tot 28 Augustus 1905. Den eersten dag werd de urine niet onderzocht. De schommelingen in de afscheiding van kreatinine waren in deze reeks zeer onbeduidend. In 5 dagen, van 18 tot 22 Augustus werd afgescheiden:

v. H. gemiddeld daags 2.023 gr. (max. 2.029, min. 2.017 gr.)
V. „ „ 2.028 „ („ 2.029, „ 1.930 „

Op 23 Augustus werd door ieder 500 mgr. zuivere kreatinine, in water opgelost, in eens ingenomen. Denzelfden dag werd afgescheiden:

v. H. 2.420 gr. en V. 2.508 gr. Den volgenden dag:
„ 2.030 „ „ „ 2.073 „

26 Augustus werd weder door ieder 500 mgr. kreatinine ingenomen, maar in 10 giften, om het uur 50 mgr., verdeeld. Ook nu werd de kreatinine denzelfden dag grootendeels in de urine teruggevonden. De afscheiding bedroeg:

v. H. 25 Aug. 1.998, 26 Aug. **2.425,** 27 Aug. 1.940, 28 Aug. 1.951 gr.
V. „ „ 2.045, „ „ **2.467,** „ „ 2.035, „ „ 1.968 „

Althans in drie der vier waarnemingen was dus een deel der in de bloedsbaan gebrachte kreatinine niet in de urine teruggevonden.

Uit deze waarneming, die trouwens nog met andere, waarbij in plaats van kreatinine, kreatine wordt ingenomen, aangevuld moet worden, blijkt ook hoe scherp met FOLIN's methode verandering in de afscheiding van kreatinine van eenige beteekenis valt aan te toonen. Zij geeft dus reden te meer om vertrouwen te hechten aan de uitkomsten der boven vermelde proefreeksen en aan het daaruit af te leiden besluit, dat kreatine een stofwisselingsproduct is dat niet bij de samentrekking der spiervezelen gevormd wordt, maar in spieren en in andere organen ontstaat bij de omzetting van eiwit, waaraan het leven der cellen, afgezien van de krachtsontwikkeling waartoe zij bij het verrichten van haar bijzondere functies in staat zijn, gebonden is. Alleen dan wanneer het organisme van alle voedsel verstoken is en dus, om arbeid te verrichten, het vermogen daartoe geheel in zich zelf moet zoeken, wordt het materiaal dat de spieren noodig hebben om zich samen te trekken aan het eiwit der weefsels ontleend; daartoe worden de weefsels tot krachtiger leven geprikkeld, waarvan een vermeerderde vorming van kreatinine het uitvloeisel is.

Geheel in overeenstemming met de waarnemingen en beschouwingen van FOLIN werd ook door VAN HOOGENHUYZE en VERPLOEGH gevonden, dat wel de afscheiding van ureum met den toevoer van eiwitstoffen stijgt en daalt, maar dat de afscheiding van kreatinine daarvan niet onmiddellijk afhangt. Wel is er afhankelijkheid in zoover, dat bij algeheele onttrekking van voedsel de werkzaamheid der organen zooveel mogelijk wordt getemperd en dat dan, met de intensiteit der levensverschijnselen, ook de afscheiding van kreatinine buitengewoon klein wordt. In verband daarmede is een waarneming

op den laatsten dag der hongerperiode bij TOSCA gedaan de vermelding waard.

Den 25sten Juni werd door haar, 's avonds na 10 uur, melk en eieren gebruikt. In de urine die den volgenden ochtend om 10 uur verzameld werd, bevond zich 0.375 gr. kreatinine, meer dan het dubbele van de hoeveelheid die de laatste dagen in dezelfde periode door haar afgescheiden werd. Deze plotselinge verhooging kan zeker niet op rekening van het voedsel als zoodanig gesteld worden, maar is wel toe te schrijven aan de prikkeling die het geheele organisme, door het in werking stellen van de spijsverteringsorganen, na zoo lange onthouding, ondergaan heeft.

NOËL PATON heeft onlangs, met behulp van FOLIN's methode, de afscheiding van kreatinine nagegaan bij een hond die met havermeel en melk, op één dag bovendien nog met 5 eieren, gevoed werd en op enkele dagen in het geheel geen voedsel kreeg [1]). De uitkomsten schijnen, volgens den schrijver, er op te wijzen dat er bij den hond een betrekking bestaat tusschen de productie van kreatinine en het opnemen van eiwit.

De afscheiding van kreatinine vertoont in de medegedeelde reeks wel wat al te groote onregelmatigheid om het maken van gevolgtrekkingen daaruit toe te laten. Maar indien de indruk door den waarnemer verkregen juist is, dan kan ook hier wel aan een opwekkende werking van het voedsel op het geheele organisme gedacht worden.

Evenals door FOLIN werden ook door VAN HOOGENHUYZE en VERPLOEGH niet onbelangrijke individueele verschillen in de afscheiding van kreatinine, bij gemengde voeding, waargenomen. Zonder twijfel oefent de hoeveelheid vleesch die men gewoon is als voedsel te gebruiken daarop invloed uit. Maar bij vrij wel onder dezelfde omstandigheden levende personen schijnt het verschil niet zoo groot te zijn, als het lichaaamsgewicht in aanmerking genomen wordt. Bij vijf studenten werd een afscheiding gevonden van 26, 26.9, 27.4, 29.4 en 31.5 mgr. kreatinine per Kg. lichaamsgewicht in 24 uren.

Ook van enkele zuigelingen hebben VAN HOOGENHUYZE en VERPLOEGH de urine onderzocht. Telkens was — met de reactie van JAFFÉ duidelijker dan met die van WEYL — kreatinine aan te toonen. Wegens de geringe concentratie en de kleine hoeveelheden der urine die verzameld konden worden, was een nauwkeurige colorimetrische bepaling niet mogelijk. In 4 gevallen werd echter een voldoende hoeveelheid (15—60 CC.) urine verkregen om een althans eeniger-

---

[1]) Journal of Physiol. Vol. XXXIII, p. 1.

mate betrouwbare bepaling toe te laten. In 10 CC. urine, na vermenging met pikrinezuur en natronloog tot 50 CC. verdund, werd gevonden:

I	bij een kind	8 dagen oud,	1.11mgr.	kreatinine
II	,, ,, ,,	32 ,, ,,	0.91 ,,	,,
III	,, ,, ,,	2 maanden,,	0.41 ,,	,,
IV	,, ,, ,,	2 ,, ,,	1.7 ,,	,,

Opmerkelijk is het dat in geval III, dat een zwak, uitsluitend met koemelk gevoed kind betrof, de hoeveelheid kreatinine zooveel kleiner gevonden werd dan bij de andere drie kinderen, die allen krachtig waren en geheel met moedermelk gevoed worden.

Uit het medegedeelde blijkt, naar het mij voorkomt, dat de methode van FOLIN een aanwinst van beteekenis is, waarvan men mag verwachten dat zij tot een dieper doordringen in de kennis van de stofwisseling zal bijdragen.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS, biedt eene mededeeling aan: „*Eigenschappen der kritische lijn (plooipuntslijn) aan de zijde der componenten.*"

Door de waarnemingen van CENTNERSZWER en SMITS, door een opmerking van VAN 'T HOFF en door berekeningen VAN LAAR [1]) is een discussie gevoerd over de verhooging der kritische temperatuur van een stof tengevolge van een bijmengsel. Daarbij is geheel over het hoofd gezien dat reeds meer dan 10 jaren geleden door mij de hoofdeigenschappen der kritische lijn en ook de eigenschappen aan het begin en einde dezer lijn in deze Verslagen besproken en vastgesteld zijn [2]).

Langs thermodynamischen weg, en dus voor normale stoffen volkomen zekeren weg, werd voor de genoemde grootheid door mij gevonden de formule (9) (l. c. pag. 89)

$$T\left(\frac{dx}{dT}\right)_0 = \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}}{\frac{\partial^3 \psi}{\partial x\, \partial v^2} - \frac{1}{MRT}\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x\, \partial v}\right)^2}.$$

Waarom ik eenige reserve maak voor niet normale stoffen zal ik straks nader aanwijzen.

1) Verslag Kon. Akad. v. Wet. 14 Juli 1905, pag. 108.
2) Verslag Kon. Akad. v. Wet. 25 Mei 1895, pag. 20 en 29 Juni 1895, p. 82.

En met behulp der toestandsvergelijking werd uit (9) afgeleid formule (11)

$$\frac{d \log T}{dx_0} = \frac{d \log \frac{a}{b}}{dx_0} + \frac{9}{16}\left(\frac{d \log \frac{a}{b^{2}/_{3}}}{dx_0}\right)^2$$

Daar bij deze herleiding van (9) tot den vorm (11) de grootheid b der toestandsvergelijking standvastig werd gehouden moet (11) slechts als een benadering worden beschouwd.

Houden wij ons voorloopig aan dezen vorm, dan kan (11) ook aldus worden geschreven:

$$\frac{dT}{T dx_0} = \frac{dT_x}{T_x\, dx_0} + \frac{9}{16}\left(\frac{dT_x}{T_x\, dx_0} + \frac{1}{3}\frac{db}{b\, dx_0}\right)^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

En in aanmerking nemende dat $b = \dfrac{T_x}{8 \times 273\, p_x}$ is, vindt men ten slotte:

$$\frac{dT}{T\, dx_0} = \frac{dT_x}{T_x\, dx_0} + \left(\frac{dT_x}{T_x\, dx_0} - \frac{1}{4}\frac{dp_x}{p_x\, dx_0}\right)^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

De grootheid T_x, in deze vergelijking voorkomende, stelt de kritische temperatuur van het mengsel voor, als deze zich als een onsplitsbare stof zou gedragen. Van deze grootheid heb ik reeds in mijn Théorie Moléculaire aangetoond, dat zij voor sommige soorten van mengsels een minimumwaarde kan verkrijgen — en de waarnemingen van KUENEN, QUINT en anderen hebben van het bestaan van zulk een minimumwaarde voorbeelden geleverd. Mocht het bijmengsel van dien aard zijn, dat er zulk een minimumwaarde bestond, dan zou het natuurlijk volkomen ongerijmd zijn om voor $\dfrac{dT_x}{dx}$ in de plaats te stellen $T_{x_2} - T_{x_1}$. Maar het bestaan van zulk een minimum kritische temperatuur is alleen te verwachten, in elk geval alleen geconstateerd, als T_{x_2} en T_{x_1} weinig van elkander verschillen. Verschillen zij veel van elkander dan kan $\dfrac{dT_x}{dx_0}$ ten minste bij benadering door $T_{x_2} - T_{x_1}$ worden wedergegeven. Daar b ten minste bij benadering lineair van x afhangt, kunnen wij voor $\dfrac{1}{b}\dfrac{db}{dx_0}$ schrijven

$$\frac{\dfrac{T_{x_2}}{p_{x_2}} - \dfrac{T_{x_1}}{p_{x_1}}}{\dfrac{T_{x_1}}{p_{x_1}}}.$$

Toetsen wij met deze benaderde waarden vergelijking (1) aan de waar-

nemingen van KEESOM, over de mengsels van koolzuur en zuurstof [1]). De kritische temperaturen dezer stoffen verschillen genoegzaam, om de benaderde waarden te kunnen gebruiken. T_{k_2} (voor zuurstof) is namelijk nagenoeg de helft van T_{k_1} (die van koolzuur) — en dus stellen wij voor $\frac{dT_k}{T_k dx_0}$ de waarde $\frac{154,2-304,02}{304,02} = -0,493$, en voor $\frac{1}{b}\frac{db}{dx_0}$ de waarde $\frac{\frac{154,2}{50,7}-\frac{304,02}{72,93}}{\frac{304,02}{72,98}}$ of $-0,271$. Met deze getallenwaarden vinden wij

$$\frac{dT}{Tdx_0} = -0,493 + \frac{9}{16}(-0,493 - 0,0903)^2 = -0,493 + 0,1914 = -0,302.$$

De door KEESOM gevonden waarde voor $x = 0,1047$ is $\Delta T = -8,99$. Deze waarde van x, klein genoeg onderstellende om voor dx_0 in de plaats te kunnen worden gesteld, vinden wij $\frac{dT}{Tdx_0} = -0,284$.

Bij $x = 0,1994$ is de door KEESOM gevonden waarde van ΔT gelijk aan $-18,47$; met deze gegevens zouden wij $\frac{dT}{Tdx_0} = -0,304$ vinden, dus geheel gelijk aan de door middel van (1) berekende waarde. Wij hebben hier niet een molekulaire vermeerdering van de kritische temperatuur, maar een vermindering, zooals trouwens, daar het de toevoeging van een vluchtiger bestanddeel betrof, moest verwacht worden.

Ofschoon ik in mijn beide mededeelingen van 1895 de formule (9), welke ten grondslag ligt aan formule (11) van 1895 en formule (1) van deze mededeeling, op meer dan eene wijze heb afgeleid, wil ik ze hier nogmaals afleiden om gelegenheid te hebben sommige vragen, die zich bij de afleiding voordoen, iets uitvoeriger te kunnen beantwoorden.

Voor de plooipuntslijn geldt de eenvoudige betrekking:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2}\right)_{pT}}{\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_{pT}},$$

welke, daar $\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2}\right)_{pT}$ niet rechtstreeks bekend is, onder den volgenden vorm wordt gebracht:

---

[1]) Verslag K. A. v. W. 28 Nov. 1903, pag. 616.

$$T\frac{dp}{dT}=T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{ax}+\frac{\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial v^2}\right)_{xT}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}^2+2\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial x\partial v}\right)_T\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}+\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial x^2}\right)_{vT}}{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}}.$$

Daar de factoren van $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}^2$ en $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}$ en ook $\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{dx^2}\right)_{vT}$ eindige grootheden zijn, en daarentegen $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}$ oneindig groot is, wanneer het plooipunt bij $x=0$ ligt, kunnen wij voor dat geval schrijven:

$$T\frac{dp}{dT}=T\left(\frac{\partial p}{dT}\right)_{vx}+\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial v^2}\right)_{xT}\frac{\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}^2}{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}}\quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Noemen wij $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}-\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)^2=f$, dan is $f=0$, omdat het plooipunt een punt van de spinodale lijn is. Evenzoo is

$$\frac{\partial f}{\partial v}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}+\frac{\partial f}{dx}=0$$

omdat het een plooipunt betreft.

Vermenigvuldigen wij den teller en den noemer der in (3) voorkomende breuk met $\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\right)^2$, dan verkrijgen wij:

$$T\frac{dv}{dT}=T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx}+\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial v^2}\right)_{xT}\frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x dv}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2\psi}{dv^2}\right)^2\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}}.$$

De waarde van $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\right)^2$ leiden wij af uit:

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}=-\frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}$$

en vinden dan:

$$-\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\right)^2\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}=\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\frac{\partial^3\psi}{\partial x^2\partial v}-2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\frac{\partial^3\psi}{\partial x\,\partial v^2}+\frac{\frac{\partial^3\psi}{\partial v^3}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)^2$$

Daar voor het kritisch punt van een component zoowel $\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}$ als $\frac{\partial^3\psi}{\partial v^3}$ gelijk 0 is, wordt de laatste vergelijking:

$$-\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\right)^2\left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{pT}=\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)^2 lim\,\frac{\dfrac{\partial^3\psi}{\partial v^3}}{\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}-2\,\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\,\frac{\partial^3\psi}{\partial x\,\partial v^2}.$$

De limietwaarde van $\dfrac{\dfrac{\partial^3\psi}{\partial v^3}}{\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}$ kan gevonden worden uit de vergelijking, welke uitdrukt dat het kritisch punt van den komponent een plooipunt is, n.l.

$$\frac{\partial f}{\partial v}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}=\frac{\partial f}{\partial x}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\ ^{1)}.$$

Nu is

$$\frac{\partial f}{\partial v}=\frac{\partial^3\psi}{\partial x^2\partial v}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\,\frac{\partial^3\psi}{\partial v^3}-2\,\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\,\frac{\partial^3\psi}{\partial x\partial v^2}$$

en

$$\frac{\partial f}{\partial x}=\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\,\frac{\partial^3\psi}{\partial x\,\partial v^2}-2\,\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\,\frac{\partial^3\psi}{\partial x^2\partial v}$$

of, met inachtneming van $\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\,\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2}=\left(\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)^2$ en $\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2}=0$

$$\frac{\partial f}{\partial v}=\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)^2 lim\,\frac{\dfrac{\partial^3\psi}{\partial v^3}}{\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}-2\,\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\,\frac{\partial^3\psi}{\partial x\partial v^2}$$

en

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\,\frac{\partial f}{\partial x}=\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)^4 lim\,\frac{\dfrac{\partial^3\psi}{\partial x^3}}{\left(\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right)^2}+\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)^2\frac{\partial^3\psi}{\partial x\,\partial v^2}.$$

Door gelijkstelling van $\dfrac{\partial f}{dv}\,\dfrac{\partial^2\psi}{\partial xdv}$ en $\dfrac{\partial f}{\partial x}\,\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2}$ vinden wij:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial xdv}\ lim.\,\frac{\dfrac{\partial^3\psi}{\partial v^3}}{\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}-2\,\frac{\partial^3\psi}{\partial x\partial v^2}=\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)^2 lim.\,\frac{\dfrac{\partial^3\psi}{\partial x^3}}{\left(\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right)^2}+\frac{\partial^3\psi}{\partial x\partial v^2}.$$

---

[1]) Bij een afleiding van de besproken formule in mijn mededeelingen van 1895 stel ik $\dfrac{\partial f}{\partial v}=0$. Het zou nauwkeuriger geweest zijn, als ik deze grootheid oneindig klein ten opzichte van $\dfrac{\partial f}{\partial x}$ gesteld had.

Voor normale stoffen is de limietwaarde van $\dfrac{\dfrac{\partial^3\psi}{\partial x^3}}{\left(\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right)^2}$ bekend. Uit

$\psi = MRT\,\{(1-x)\,l\,(1-x) + xlx\} - \int pdv$ volgt:

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_v = MRTl\frac{x}{1-x} - \int\frac{\partial p}{\partial x}dv$$

$$\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right) = MRT\frac{1}{x(1-x)} - \int\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}dv$$

$$\left(\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}\right) = -\frac{MRT(1-2x)}{x^2(1-x)^2} - \int\frac{\partial^3 p}{\partial x^2}dv$$

voor $x=0$ wordt dus $\dfrac{\dfrac{\partial^3\psi}{\partial x^3}}{\left(\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right)^2} = -\dfrac{1}{MRT}$.

Voor niet normale stoffen zou deze limietwaarde waarschijnlijk evengroot gevonden worden, maar dit zou een uitvoeriger onderzoek eischen, dat ik hier achterwege laat. Daarom heb ik hierboven voor niet normale stoffen eenige reserve gemaakt.

Voor de waarde van $\left(\dfrac{dp}{dT}\right)_{x_0}$ der plooipuntskromme verkrijgen wij nu de vergelijking:

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_0} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} + \frac{\partial^2\varepsilon}{\partial v^2}\frac{\left(\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)}{\left(\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)^2\dfrac{1}{MRT} - \dfrac{\partial^3\psi}{\partial x\partial v^2}} \quad . \quad . \quad (4)$$

Het kritisch punt van den component is een homogene phase, evenzoo is het plooipunt een nieuwe homogene phase. Maar de grootheden T_k, v_k en $x=0$ zijn met dT_k, dv_k en dx_0 toegenomen. Bijgevolg is

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx}dT_k + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}dx_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{xT}dv_k$$

en daar $\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_{xT}$ gelijk 0 is, ook

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_0} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}\frac{Tdx_0}{dT}$$

Vergelijkende met (4) vinden wij de gezochte waarde van

$$\frac{dT}{Tdx_0} = \frac{\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v} + \frac{1}{MRT}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2_{vT}}{-\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}}$$

Volgens de toestandsvergelijking, daarin b standvastig houdende, is $\varepsilon = -\frac{a}{v}$, $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right) = \frac{a}{v^2}$ en $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2} = -\frac{2a}{v^3}$. De waarde van $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ is gelijk aan $\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx} - \frac{da}{dx}\frac{1}{v^2}\right\}$ en van $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)$ gelijk aan $-2\left\{\frac{MRT}{(v-b)^3}\frac{db}{dx} - \frac{da}{dx}\frac{1}{v^3}\right\}$, en dus

$$\frac{dT}{Tdx_0} = \frac{2\left\{\frac{da}{dx}\frac{1}{v^3} - \frac{MRT}{(v-b)^3}\frac{db}{dx}\right\} + \frac{1}{MRT}\left\{\frac{da}{dx}\frac{1}{v^2} - \frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx}\right\}^2}{\frac{2a}{v^3}}$$

of

$$\frac{dT}{Tdx_0} = \left\{\frac{da}{adx} - \frac{MRT}{a}\frac{v^3}{(v-b)^3}\frac{db}{dx}\right\} + \frac{a}{2vMRT}\left\{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{MRT}{a}\frac{v^2}{(v-b)^2}\frac{db}{dx}\right\}^2.$$

Stellen wij, zooals met standvastige waarde van b gevonden wordt, $v = 3b$ en $MRT = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$, dan vinden wij de hierboven gegeven waarde:

$$\frac{d \log T}{dx_0} = \frac{d \log \frac{a}{b}}{dx} + \frac{9}{16}\left(\frac{d \log \frac{a}{b^{2/3}}}{dx_0}\right)^2$$

In het voorgaande is voor het begin der plooipuntslijn de betrekking tusschen de verandering van T en die van x besproken. Gaan wij nu over tot de bespreking van de betrekking tusschen de verandering van p en die van T.

Uit de vergelijking voor $\frac{dp}{dT}$, hierboven gegeven, leiden wij af:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_{x_0} = \frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}\frac{Tdx_0}{dT}.$$

Nu is in het kritisch punt van een component $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ gelijk aan $\frac{dp}{dT}$ voor de spanning van den verzadigden damp. En voor tal van stoffen is $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ voor den verzadigden damp in het kritisch punt

gelijk aan circa 7. Daar $\frac{Tdx_0}{dT}$ nu bekend is, ontbreekt voor de berekening van $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_{x_0}$ voor de plooipuntslijn nog de kennis van $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$.

Wij kunnen $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ door middel van de toestandsvergelijking berekenen.

Stellen wij weder b standvastig, dan vinden wij de waarde, welke hierboven is aangegeven:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}=\frac{1}{p}\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx}-\frac{da}{dx}\frac{1}{v^2}\right\}$$

of

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}=\frac{\frac{a}{v^2}}{p}\left\{\frac{8}{27}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\frac{v^2}{(v-b)^2}-\frac{1}{a}\frac{da}{dx}\right\}.$$

Met $v=3b$ en $p=\frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$ zouden wij vinden voor koolzuur en zuurstof

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}=3\times(0{,}493+0{,}0903)\ ^{1)}$$

of

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}=1{,}75.$$

Volgens de waarnemingen van KEESOM is voor $x=0{,}1047$ de waarde van $\left(\frac{Tdp}{pdT}\right)$ voor het begin der plooipuntslijn gelijk aan $-6{,}3$ en voor $x=0{,}1995$ gelijk aan $-6{,}08$. Hieruit berekenen wij, met $\frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx}=6{,}7$ (de voor koolzuur gevonden waarde), $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)=3{,}921$ en $3{,}824$ — dus meer dan het dubbel van de waarde, welke uit de toestandsvergelijking volgt, als wij daarin b onafhankelijk van het volume stellen.

Wij vinden in de door KEESOM opgegeven waarde voor drukking en temperatuur van het kritisch raakpunt, en voor die welke zouden gelden als de mengsels zich als onsplitsbare stoffen gedroegen, een

---

[1]) Zie bladz. (232).

middel om over de betrouwbaarheid van de waarde van $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$, zooals die uit zijn waarnemingen is berekend, een oordeel te vellen.

Voor het mengsel $x = 0{,}1047$ bedroeg voor den raakpuntsdruk $\Delta p = 9{,}9$ en voor de raakpuntstemperatuur $\Delta T = -7{,}69$.

Schrijven wij weder voor deze homogene phase,

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dx$$

of

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx} = \left(\frac{T}{p}\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} \frac{dT}{Tdx} + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT},$$

dan vinden wij

$$\frac{9{,}9}{72{,}93 \times 0{,}1047} = 6{,}7 \frac{-7{,}69}{304{,}02 \times 0{,}1047} + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$$

of

$$1{,}297 + 1{,}62 = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = 2{,}917.$$

En uit de waarnemingen bij $x = 0{,}1994$

$$\frac{16{,}72}{72{,}93 \times 0{,}1944} = 6{,}7 \frac{-14{,}71}{304{,}02 \times 0{,}1994} + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$$

of

$$1{,}15 + 1{,}635 = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = 2{,}785.$$

Voor de homogene phase van de kritische omstandigheden van het onsplitsbare mengsel, welke niet verwezenlijkt kan worden, zijn, maar dan ook niet rechtstreeks, door Keesom $\Delta p = -5{,}23$ en $\Delta T = -18{,}34$ gevonden, door toepassing van de wet der overeenstemmende toestanden. Uit deze gegevens vindt men:

$$\frac{-5{,}23}{72{,}93 \times 0{,}1047} = 6{,}7 \frac{-18{,}34}{304{,}02 \times 0{,}1047} + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$$

of

$$-0{,}685 + 3{,}86 = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = 3{,}18.$$

Tot de omstandigheid, dat uit Keesom's waarnemingen deze grootheid zoo verschillende waarden vertoont, zal voorzeker het feit bijdragen dat Δx, ΔT en Δp niet als differentialen mogen beschouwd worden.

Maar al zijn de berekende waarden voor $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ niet gelijk, toch blijkt voldoende dat de waarde dezer grootheid in de nabijheid van 3 ligt, en waarschijnlijk daarboven. Dat de toestandsvergelijking als wij daarin b standvastig stellen een zooveel lagere waarde geeft,

moet dan ook daaraan worden toegeschreven, dat de invloed van deze ten onrechte ingevoerde vereenvoudiging hier groot is, terwijl bij de berekening van $\frac{T\,dx_0}{dT}$ deze vereenvoudiging bijna geen fout veroorzaakte. De waarde van $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ vonden wij gelijk aan:

$$-\frac{a}{v^2 p_\varkappa}\left\{\frac{1}{a}\frac{da}{dx}-\frac{8}{27}\frac{v^2}{(v-b)^2}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right\}.$$

Met $v_\varkappa = 3\,b$ vindt men voor $\frac{a}{v^2 p_\varkappa}$ de waarde 3, terwijl de tweede factor gelijk wordt aan $\frac{dl\frac{a}{b}}{dx}+\frac{1}{3}\frac{dlb}{dx}$. Maar het is genoegzaam bekend, dat het kritisch volume veel kleiner is dan $3\,b$, en dat de variabiliteit van b daarvan rekenschap geeft. Dezelfde oorzaak, welke $\frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ bij het kritisch volume gelijk aan $1+6$ doet vinden, inplaats van $1+3$, doet in dit geval $\frac{a}{v^2 p_\varkappa}$ gelijk 6 vinden inplaats van 3. Toonen wij dit kortelijk aan.

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v=\frac{MRT}{v-b}=p+\frac{a}{v^2}$$

$$\frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)=1+\frac{a}{pv^2}$$

Bij de kritische omstandigheden is de waarde van het eerste lid circa 7 of $\frac{a}{p_\varkappa v_\varkappa^2}=6$. Bezigen wij deze waarde dan vinden wij voor $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ het dubbel van vroeger en wel 3,5. De tweede factor van $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ zal nu ook wel eenige verandering moeten ondergaan, en zooals ik in een andere mededeeling zal aantoonen, gelijk zijn aan $\frac{1}{a}\frac{da}{dx}-\frac{5}{6}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}=\frac{dl\frac{a}{b}}{dx}+\frac{1}{6}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$, maar het verschil is gering — en daar deze factor en andere van dergelijken vorm in de waarde van $\frac{dT}{Tdx}$ optreden, kan de waarde van $\frac{dT}{Tdx}$, berekend in de onderstelling van b invariabel, genoegzaam nauwkeurig geacht worden.

Een geheel volledige behandeling van het vraagstuk moet dus in het bovenstaande nog niet gezocht worden. Daarvoor zou een uitvoeriger onderzoek noodig zijn ter bepaling van $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ en $\frac{\partial^2 p}{\partial x\, \partial v}$, als wij ook b, niet alleen van x doen afhangen, maar ook van v — en dus stellen:

$$b = b_\infty \left\{ 1 + \alpha\left(\frac{b_\infty}{v}\right) + \beta\left(\frac{b_\infty}{v}\right)^2 \text{enz.} \right\},$$

terwijl $b_\infty = (b_1)_\infty\ (1 - x) + (b_2)_\infty\ x$ gesteld wordt. Maar in een volgende mededeeling zal ik aantoonen, dat wij, voor dit bijzonder geval, nu de component in kritische phase verkeert, de juiste waarde dezer grootheden kunnen bepalen, zonder het volledige onderzoek ten uitvoer te brengen.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan over: „*De eigenschappen der doorsneden van het saturatievlak van een binair mengsel aan den kant der componenten.*"

De differentiaalvergelijking van het p,x,T-oppervlak van een binair mengsel heb ik voorgesteld onder den vorm

$$v_{21}\, dp = (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT} dx_1 + \frac{w_{21}}{T}\, dT.$$

In deze vergelijking is $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT}$ gelijk aan $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}\right)_{vT} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}}$.

Voor x_1 oneindig klein wordt $v_{21} = v_2 - v_1$, $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}\right)_{vT} = \frac{MRT}{x_1(1-x_1)}$ en voor w_{21} kan in de plaats gesteld worden de molekulaire verdampingswarmte van den component, welke wij door Mr zullen voorstellen. De bovenstaande vergelijking vereenvoudigt zich dan tot:

$$(v_2 - v_1)\ dp = \frac{MRT}{x_1}(x_2 - x_1)\, dx_1 + \frac{Mr}{T}\, dT.$$

De eigenschappen van de beginrichting der doorsneden loodrecht op de T-as, loodrecht op de p-as, en loodrecht op de x-as, zijn door deze vergelijking gegeven en bekend, zoodra de waarde van $\frac{x_2 - x_1}{x_1}$ bekend is.

Stellen x_1 en v_1 de waarde van x en van het molekulairvolume

van de vloeistofphase voor, en evenzoo x_2 en v_2 deze grootheden voor de dampphase, dan geldt voor deze laatste de vergelijking:

$$(v_2 - v_1)\, dp = MRT \frac{x_2 - x_1}{x_2}\, dx_2 + \frac{Mr}{T}\, dT.$$

Daar het verschil van het specifiek vloeistof- en dampvolume van een component gewoonlijk door u wordt voorgesteld is $v_1 - v_2 = Mu$ en zou de vergelijking ook kunnen geschreven worden:

$$udp = RT \frac{x_2 - x_1}{x_1}\, dx_1 + \frac{r}{T}\, dT.$$

Voor de doorsnede, loodrecht op de x-as, dus voor den component zelf, vinden wij de bekende vergelijking van CLAPEYRON:

$$\frac{r}{u} = T \frac{dp}{dT}.$$

Is voor deze doorsnede de kennis van $\frac{x_2}{x_1}$ niet noodig, voor de andere doorsneden is dit volstrekt noodzakelijk.

Deze verhouding wordt gevonden door de eigenschap, welke zegt dat $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{vT}$ voor vloeistof- en dampphase even groot moet zijn.

Uit

$$\psi = MRT\,\{(1-x)\, l\,(1-x) + xlx\} - \int^{v} pdv + F(T)$$

vinden wij:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{vT} = MRT\, l \frac{x}{1-x} - \int \frac{\partial p}{\partial x}\, dv,$$

en deze waarde voor de beide phasen gelijkstellende verkrijgen wij:

$$MRT\, l \frac{x_1}{1-x_1} - \int^{v_1} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv = MRT\, l \frac{x_2}{1-x_2} - \int^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv$$

of

$$MRT\, l \frac{x_1}{x_2} \frac{1-x_2}{1-x_1} = \int_{v_2}^{v_1} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv,$$

en dus voor x_1 en x_2 oneindig klein:

$$MRT\, l \frac{x_2}{x_1} = \int_{v_2}^{v_1} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv.$$

Stellen wij de middenwaarde van $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ tusschen de volumes v_1 en v_2 voor door $\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)}_{vT}$, dan kunnen wij ook schrijven:

$$MRT\, l\frac{x_2}{x_1} = (v_2 - v_1)\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)}_{vT}$$

Deze middenwaarde kan nog onder een andere gedaante worden voorgesteld, door de volgende overweging. Volgens den regel van Maxwell is, als p_c de spanning van den verzadigden damp van den component voorstelt,

$$p_c\,(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} p dv,$$

waaruit volgt;

$$\frac{\partial p_c}{\partial x}(v_2 - v_1) + p_c\frac{d\,(v_2 - v_1)}{dx} = \int_{v_1}^{v_2}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv + p_c\frac{d\,(v_2 - v_1)}{dx}$$

of

$$\frac{\partial p_c}{\partial x}(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv = (v_2 - v_1)\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)}_{vT}.$$

De grootheid $\frac{\partial p_c}{\partial x}$ stelt voor de molekulaire vermeerdering van de spanning van den verzadigden damp, als wij het mengsel als enkelvoudige (onsplitsbare) stof mochten beschouwen; en voor p_c de benaderde waarde aannemende:

$$lp_c = lp_k - f\frac{T_k - T}{T}$$

wordt $\frac{\partial p_c}{\partial x}$ gevonden uit:

$$\frac{1}{p_c}\frac{\partial p_c}{\partial x} = \frac{1}{p_k}\frac{\partial p_k}{\partial x} - \frac{f}{T}\frac{\partial T_k}{\partial x}$$

Blijven wij voorloopig schrijven:

$$MRT\, l\frac{x_2}{x_1} = (v_2 - v_1)\frac{\partial p_c}{\partial x}$$

of

$$\frac{x_2}{x_1} = e^{\frac{(v_2 - v_1)\frac{\partial p_c}{\partial x}}{MRT}}$$

Beschouwen wij nu eerst de beginrichting der doorsneden loodrecht op de T-as. Deze kan nu gevonden worden uit:

$$log\left\{1 + \frac{(v_2 - v_1)}{MRT}\frac{dp}{dx_1}\right\} = \frac{v_2 - v_1}{MRT}\frac{\partial p_c}{\partial x} \text{ voor den vloeistoftak en}$$

$$log\left\{1 - \frac{v_2 - v_1}{MRT}\frac{dp_2}{dx}\right\} = -\frac{v_2 - v_1}{MRT}\frac{\partial p_c}{\partial x} \text{ voor den damptak.}$$

Voor zeer lage temperaturen kunen wij $\frac{p(v_2-v_1)}{MRT}$ nagenoeg gelijk aan de eenheid stellen, en dus:

$$log \left\{1+\frac{dlp}{dx_1}\right\} = \frac{\partial lp_c}{\partial x} = \left[\frac{\partial lp_x}{\partial x} - \frac{f}{T}\frac{\partial T_x}{\partial x}\right]$$

en

$$log \left\{1-\frac{dlp}{dx_2}\right\} = -\frac{\partial lp_c}{\partial x} = -\left[\frac{\partial lp_x}{\partial x} - \frac{f}{T}\frac{\partial T_x}{\partial x}\right]$$

Voor het geval dat $\frac{\partial p_c}{\partial x}=0$, is $\frac{dp}{dx_1}$ en $\frac{dp}{dx_2}$ ook gelijk aan 0, en het kan dus voorkomen dat beide takken der p,x-lijn in het begin aan elkander raken, en beide een horizontale raaklijn hebben.

Als voorwaarde voor die omstandigheid hebben wij:

$$\frac{f}{T}\frac{dT_x}{dx} = \frac{dlp_x}{dx}$$

wat wij ook schrijven kunnen:

$$f\frac{T_x}{T}\left(\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right) = \left(\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{2}{b}\frac{db}{dx}\right)$$

of

$$f\frac{T_x}{T}\frac{dlT_x}{dx} = \frac{dlT_x}{dx} - \frac{dlb}{dx}$$

of

$$\left(f\frac{T_x}{T}-1\right)\frac{dlT_x}{dx} = -\frac{dlb}{dx}$$

Bijv. voor $T=\frac{1}{2}T_x$

$$\frac{dlT_x}{dx} + \frac{1}{13}\frac{dlb}{dx} = 0.$$

Voor hoogere temperaturen is $\frac{p(v_2-v_1)}{MRT}$ kleiner dan de eenheid en voor de kritische temperatuur van den component is deze grootheid zelfs gelijk aan 0. In dat geval kan voor $log\left(1+\frac{v_2-v_1}{MRT}\frac{dp}{dx_1}\right)$ geschreven worden $\frac{v_2-v_1}{MRT}\frac{dp}{dx_1}$ en vinden wij:

$$\frac{dp}{dx_1} = \frac{\partial p_c}{\partial x},$$

en evenzoo

$$\frac{dp}{dx_2} = \frac{\partial p_c}{\partial x}.$$

Als eerste gevolg leiden wij hieruit af, dat bij de kritische tempe-

ratuur de vloeistoftak en de damptak steeds dezelfde raaklijn hebben, en dus aan elkander raken. De beginrichting is gegeven door de grootheid $\frac{\partial p_c}{\partial x}$, of door $\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}}$. Maar daar bij de kritische temperatuur $v_2 = v_1$ is, is de middenwaarde van $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ gelijk aan de waarde welke $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ bij dat gelijke volume heeft. Wij hebben dus bij de kritische temperatuur

$$\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T = \left(\frac{dp}{dx_2}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$$

of

$$\frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dp_1}\right)_T = \frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dx_2}\right)_T = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = \frac{\partial lp_c}{\partial x} = -(f-1)\frac{dlT_x}{dx} + \frac{dlb}{dx}$$

Als tweede gevolg leiden wij af, dat bij de kritsche temperatuur

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = -6\left\{\frac{dlT_x}{dx} + \frac{1}{6}\frac{dlb}{dx}\right\}$$

is, wat in de vorige mededeeling wel gesteld, maar niet bewezen was.

Dat bij het kritisch punt $\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T$ en $\left(\frac{dp}{dx_2}\right)_T$ gelijk is aan $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{pT}$ zouden wij wel onmiddellijk hebben kunnen besluiten, zonder den langen omweg te volgen, waarlangs wij nu tot dit besluit zijn gekomen. Evenzoo dat bij het kritisch punt $\left(\frac{dp}{dT}\right)_x = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx}$.

Beschouwen wij eerst een enkele stof. Gaan wij van een homogene phase over naar een andere, waarbij v met dv, en T met dT is toegenomen, dan is:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT.$$

Is $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$, zooals bij het kritisch punt het geval is, dan is:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT,$$

en dus elke $\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, ook bij een zoodanige verandering waarbij het volume verandert, zooals bij verzadigden damp het geval is. Hieruit volgt de bekende eigenschap dat bij het kritisch punt voor den verzadigden damp $\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ is.

Gaan wij bij een binair mengsel van een homogene phase over naar een andere, waarbij v met dv, T met dT en x met dx is toegenomen, dan is:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{xT} dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dx.$$

Is $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{xT} = 0$, zooals bij het kritische punt van den component het geval is, dan is:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dx$$

ook voor zoodanige veranderingen waarbij het volume verandert. De differentiaalvergelijking van het verzadigingsoppervlak

$$v_{21}\, dp = \frac{w_{21}\, dT}{T} + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial_2 \zeta}{\partial x_1{}^2}\right)_{pT} dx_1$$

geldt voor den overgang van een homogene vloeistofphase naar een volgende, en evenzoo

$$v_{12}\, dp = \frac{w_{12}\, dT}{T} + (x_1 - x_2)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2{}^2}\right)_{pT} dx_2$$

voor den overgang van een homogene dampphase naar een volgende.

Is de eerste vloeistofphase en de eerste dampphase de kritische phase van den component, dan moeten de drie laatste vergelijkingen identiek zijn, en dus $\frac{w_{21}}{Tv_{21}} = \frac{w_{12}}{Tv_{12}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx}$, of $\frac{r}{Tu} = \frac{-r}{-Tu} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx}$

Evenzoo $\frac{x_2 - x_1}{v_{21}}\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1{}^2}\right)_{pT} = \frac{x_1 - x_2}{v_{12}}\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2{}^2}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$, gelijk hierboven bewezen is, als geldig voor het kritisch punt van den component.

Uit de algemeene vergelijking

$$\frac{x_2}{x_1} = e^{\frac{v_2 - v_1}{MRT}\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}}}$$

volgt dan ook als $v_2 - v_1$ oneindig klein is

$$\frac{x_2 - x_1}{x_1} = \frac{v_2 - v_1}{MRT}\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}},$$

en dus

$$\left(\frac{x_2 - x_1}{x_1}\,\frac{MRT}{v_2 - v_1}\right)_{kr} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}.$$ [1]

---

[1]) Ofschoon het buiten ons onderwerp ligt, dat zich alleen met eigenschappen aan den kant van het verzadigingsvlak bezighoudt, wil ik een enkele opmerking maken over de mengsels, waarbij vloeistof en damp gelijke samenstelling hebben, omdat deze mengsels vele eigenschappen hebben die ook de componenten bezitten.

Teekent men bij lagere temperatuur de beginrichting der p,x-lijn voor de vloeistofphase en die voor de dampphase, dan zijn deze richtingen in het algemeen verschillend. Tusschen deze twee richtingen ligt de richting voor de lijn, welke den gang der grootheid p_c aangeeft. Is deze laatste lijn een stijgende, dan is dit ook het geval met de beide anderen, en omgekeerd. Noemt men het bijmengsel vluchtiger dan de component, wanneer daardoor de grootheid p_c toeneemt, dan geldt de algemeene regel, dat zoowel $\frac{dp}{dx_1}$ als $\frac{dp}{dx_2}$ positief zijn als het bijmengsel vluchtiger dan de zuivere stof is, en omgekeerd.

Ook voor deze mengsels geldt de vergelijking: $MRT\, l\frac{x_2}{x_1} = \int\limits_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv$, of $MRT\, l\frac{x_2}{x_1} = \overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}}$. Voor deze gevallen is $\frac{x_2}{x_1} = 1$ en dus $\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}}$ gelijk 0. Voor een mengsel, waarbij deze gelijkheid bij de kritische omstandigheden zou gelden is dus $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ zelve gelijk 0. Daar dan ook $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}^2$ gelijk nul moet zijn, is ook $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{vT}$ gelijk 0, en uit:

$$dp = \frac{\partial p}{\partial v_{xT}} dv + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dx + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} dT$$

of

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx}.$$

Reeds in 1895 heb ik de opmerking gemaakt, welke hieruit volgt n.l. dat voor het punt der plooipuntslijn, waarin de lijn, welke somtijds de lijn van KONOWALOW genoemd wordt, de plooipuntslijn ontmoet, er raking moet plaats hebben en dat evenals voor een enkele stof $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = 7$ is ongeveer.

Nu wil ik er bijvoegen, dat uit $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = 0$ volgt, evenals dit hierboven is afgeleid, dat:

$$\frac{d\, log\, T_k}{dx} + \frac{1}{6}\frac{d\, log\, b}{dx} = 0 \text{ is,}$$

en niet

$$\frac{d\, log\, T_k}{dx} + \frac{1}{3}\frac{d\, log\, b}{dx} = 0$$

zooals zou volgen als wij b standvastig houden. Reeds QUINT heeft er op gewezen dat de laatste vergelijking bij zijn waarnemingen niet vervuld was. Volgens een mondelinge mededeeling zou de nu gegevene vergelijking met zijn waarnemingen veel beter sluiten.

Bij hoogere temperatuur naderen in het algemeen deze drie richtingen elkander en bij de kritische temperatuur vallen zij samen. Een uitzondering moet toegelaten worden op den regel voor het tot elkander naderen met stijgende temperatuur, voor het geval dat bij zekere waarde van T de grootheid $\frac{\partial p_c}{\partial x} = 0$ is. In dat geval vallen bij die waarde van T de drie genoemde richtingen samen; daar bij $T = T_r$ zij weder moeten samenvallen, en de grootheid $\frac{\partial p_c}{\partial x}$ met T verandert, zullen zij dus met stijgende waarde van T eerst van elkander gaan verschillen tot zeker maximum bedrag om ten slotte weer tot elkander te naderen.

De regel omtrent het tot elkander naderen zou, en precieser, op de volgende wijze kunnen afgeleid worden. Schrijven wij, wat uit het bovenstaande onmiddellijk volgt, $\frac{\partial p}{\partial x_1}$ onder den volgenden vorm:

$$\frac{\frac{dp}{dx_1}}{\frac{dp_c}{dx}} = \frac{e^{\frac{p_c(v_2-v_1)}{MRT}\frac{dlp_c}{dx}} - 1}{\frac{p_c(v_2-v_1)}{MRT}\frac{dlp_c}{dx}},$$

of als wij $\frac{p_c(v_2-v_1)}{MRT}\frac{dlp_c}{dx} = k$ stellen, en $\frac{\frac{dp}{dx_1}}{\frac{dp_c}{dx}} = U$

$$U = \frac{e^k - 1}{k}$$

waaruit volgt:

$$\frac{dU}{dT} = \frac{1}{k}\frac{dk}{dT}\left\{e^k - \frac{e^k-1}{k}\right\}.$$

De factor $\left(e^k - \frac{e^k-1}{k}\right)$ is steeds positief voor k positief en steeds negatief voor k negatief — en is alleen gelijk 0 voor $k = 0$; en k gelijk 0 komt alleen voor bij de kritische temperatuur, en ingeval $\frac{\partial p_c}{\partial x}$ gelijk 0 is. Voor alle andere waarden van k zal dus $\frac{dU}{dT}$ slechts gelijk 0 kunnen zijn, als $\frac{dk}{dT}$ gelijk 0 is. Is deze grootheid gelijk nul, dan is er een maximum- of een minimumwaarde voor $\frac{\frac{dp}{dx_1}}{\frac{dp_c}{dx}}$, en zal

de verandering dezer grootheid met stijgende temperatuur van teeken kunnen omkeeren. Omgekeerd als $\frac{dk}{dT}$ niet gelijk nul kan zijn, dan kan er in de verandering dezer grootheid geen teekenverandering voorkomen.

Uit $k = \frac{p_c(v_2 - v_1)}{MRT} \frac{dlp_c}{dx}$, volgt als voorwaarde van $\frac{dk}{dT} = 0$.

$$\frac{dlp_c}{dx} \frac{d\left[\frac{p_c(v_2-v_1)}{MRT}\right]}{dT} + \frac{p_c(v_2-v_1)}{MRT} \frac{d^2lp_c}{dTdx} = 0.$$

Nu is $lp_c = lp_x - f\frac{T_x - T}{T}$, $\frac{dlp_c}{dx} = \frac{dlp_x}{dx} - \frac{f}{T}\frac{dT_x}{dx}$, $\frac{d^2lp_c}{dx\,dT} = \frac{f}{T^2}\frac{dT_x}{dx}$.

Stellen wij $\frac{dlp_x}{dx} = \frac{f}{T_1}\frac{dT_x}{dx}$, waarin T_1 alle mogelijke waarden van $-\infty$ tot $+\infty$ kan hebben, dan kan $\frac{dk}{dT} = 0$ ook aldus geschreven worden:

$$-\frac{Td\left[\frac{p_c(v_2-v_1)}{MRT}\right]}{\left[\frac{p_c(v_2-v_1)}{MRT}\right]dT} = \frac{\frac{1}{T}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}} = \frac{1}{\frac{T}{T_1} - 1}$$

Het eerste lid dezer vergelijking is steeds positief. Bij lage temperaturen bijna gelijk 0, en bij de kritische temperatuur oneindig groot. Dus moet ook het tweede lid positief zijn. Of, zal aan deze vergelijking kunnen voldaan worden, $T_1 < T$, maar positief. In al de gevallen waarin T_1 negatief is, kan dus $\frac{dk}{dT}$ niet gelijk nul worden, en heeft er dus geen verandering van teeken plaats in den gang van $\frac{\frac{dp}{dx_1}}{\frac{dp_c}{dx}}$ met de temperatuur.

De omkeering in teeken komt dus alleen voor, als in de vergelijking:

$$\frac{dlp_x}{dx} = \frac{f}{T_1}\frac{dT_x}{dx}$$

T_1 ligt tusschen 0 en T_x. De twee uiterste waarden geven voor $T_1 = 0$, de waarde van $\frac{dT_x}{dx} = 0$, en voor $T_1 = T_x$ de waarde van

$\frac{dT_x}{T_x dx} = -\frac{1}{6}\frac{db}{bdx}$, dus de bekende grenzen voor mengsels waarvoor $\frac{dp_c}{p_c dx} = 0$ kan zijn.

Voor de beginrichting der doorsneden loodrecht op de p-as, geldt de vergelijking:

$$-\frac{1}{T}\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_p = \frac{RT}{r}\left\{\frac{x_2 - x_1}{x_1}\right\} = \frac{RT}{r}\left\{e^{\frac{u}{RT}\frac{dp_c}{dx}} - 1\right\}$$

en

$$-\frac{1}{T}\left(\frac{dT}{dx_2}\right)_p = \frac{RT}{r}\left\{\frac{x_2 - x_1}{x_2}\right\} = \frac{RT}{r}\left\{1 - e^{-\frac{u}{RT}\frac{dp_c}{dx}}\right\}$$

Beide leveren bij de kritische temperatuur van den component

$$-\left(\frac{dT}{Tdx}\right)_p = \frac{RT}{r}\frac{u}{RT}\frac{dp_c}{dx} = \frac{u}{r}\frac{dp_c}{dx} = \frac{\frac{1}{p_c}\frac{dp_c}{dx}}{\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}} = \frac{1}{7}\frac{1}{p_c}\left(\frac{dp_c}{dx}\right)_{kr}$$

Volgens vroegere verkregen uitkomsten kan ook geschreven worden:

$$-\frac{1}{T}\left(\frac{dT}{dx_{kr}}\right)_p = -\frac{6}{7}\left\{\frac{dT_k}{T_x dx_{kr}} + \frac{1}{6}\frac{1}{b}\frac{db}{dx_{kr}}\right\}.$$

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan over: *„De exacte getallenwaarden voor de eigenschappen der plooipuntslijn aan de zijde der componenten".*

In mijn twee voorgaande mededeelingen, in dit verslag opgenomen, nl. I over de eigenschappen der plooipuntslijn aan de zijde der componenten en II over de eigenschappen der doorsneden van het saturatievlak aan den kant der componenten, is weder op nieuw gebleken, dat de thermodynamische behandeling van zulke vraagstukken in staat stelt een volledige algemeene oplossing te vinden — maar evenzeer dat, als wij in bijzondere gevallen ook getallenwaarden willen berekenen, de kennis der toestandsvergelijking noodzakelijk is. In sommige gevallen is het voldoende als wij van een benaderde toestandsvergelijking gebruik maken; maar zoodra de verdichting der stof zoo groot is als het geval is in den kritischen toestand, dan kunnen de getallenwaarden, berekend met behulp der benaderde toestandsvergelijking, sterk afwijken van de werkelijkheid. In het bijzonder is dit het geval met grootheden, die of het volume betreffen, of daarmede in nauw verband staan. Zoo is het bekend dat reeds

het kritisch volume van een enkele stof niet gelijk is aan $3b$, de waarde welke geleverd wordt door de toestandsvergelijking, waarin b constant wordt gehouden, maar dat deze grootheid meer nabij $2b$ gevonden wordt. Het in acht nemen dat b variabel is en met het kleiner worden van het volume afneemt, kan hiervan rekenschap geven. Bij een mengsel hangt b bovendien af van de samenstelling. De grootheid $\frac{db}{dx}$ is dan ook voor mengsels een ingewikkelde uitdrukking, en moet in het algemeen onderscheiden worden van $\left(\frac{db}{dx}\right)_v$. Was de wijze waarop b van volume en samenstelling afhangt, geheel bekend dan zouden er geen andere moeilijkheden dan die van langwijlige en ingewikkelde berekeningen overblijven. Maar het is genoegzaam bekend, dat de wijze waarop b, zelfs bij een enkele stof, van v afhangt nog niet met volkomen zekerheid beslist is, en dat in elk geval de kennis der getallenwaarden ontbreekt, die in gegeven vormen voor b voorkomen. Deze overwegingen brachten mij er toe te meenen dat hierin een beletsel zou worden gevonden om de begin-eigenschappen der plooipuntslijn met volkomen zekerheid theoretisch af te leiden — en ook de getallenwaarden exact vast te stellen. Het is mij echter gebleken, dat voor die exacte vaststelling de kennis hoe b van x en v afhangt, niet noodig is; maar dat daartoe volstaat de kennis van twee grootheden die voor den kritischen toestand eener enkele stof proefondervindelijk zijn bepaald.

Noemen wij de waarde, welke $\frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ in den kritischen toestand van den component heeft gelijk f en den kritischen coëfficient $\varkappa$, zoodat $MRT_{kr} = \varkappa (pv)_{kr}$ is.

Uit $p = \frac{MRT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ volgt dan $\frac{MRT}{p(v-b)} = f$ en $\frac{a}{pv^2} = f - 1$.

De gelijkheid van $MRT = \varkappa pv = f(v-b)\,p$, geeft voor het kritisch volume de waarde

$$v = \frac{f}{f-\varkappa}\, b$$

waarbij in het oog moet gehouden worden, dat, nu b met het volume variabel gesteld wordt, b de waarde voorstelt, welke deze grootheid in den kritischen toestand heeft. Met $f = 7$ en $\varkappa = \frac{15}{4}$ vindt men dan $\frac{v}{b} = \frac{28}{13}$, terwijl men met $f = 4$ en $\varkappa = \frac{8}{3}$ de waarde $\frac{v}{b} = 3$

zou vinden. Voor koolzuur is door KEESOM gevonden $f = 6{,}7$ en $\varkappa = 3{,}56$, waaruit zou volgen $\frac{v}{b} = \frac{6{,}7}{3{,}14} = 2{,}134$.

Stelt men in $MRT = \varkappa pv$ de waarde van v dan vindt men:

$$MRT = pb\,\frac{\varkappa f}{f - \varkappa}.$$

Met $f = 4$ en $\varkappa = \frac{8}{3}$ is de factor van $pb = 8$, en met $f = 7$ en $\varkappa = \frac{15}{4}$ vindt men dezen factor slechts weinig verschillend, n.l. $8\,\frac{1}{13}$. Ter berekening van de waarde van b in den kritischen toestand heeft men dus

$$b = \frac{MRT}{p}\,\frac{f - \varkappa}{\varkappa f} \quad \text{of} \quad \frac{T_\varkappa}{p_\varkappa}\,\frac{1}{273}\,\frac{f - \varkappa}{\varkappa f}.$$

Stelt men in de vergelijking $\frac{a}{pv^2} = f - 1$ de waarde van v, dan vindt men:

$$p = \frac{a}{b^2 \dfrac{f^2(f-1)}{(f-\varkappa)^2}}$$

De factor van b^2, welke met $f = 4$ en $\varkappa = \frac{8}{3}$ de bekende waarde 27 heeft, wordt met $f = 7$ en $\varkappa = \frac{15}{4}$ gelijk gevonden aan iets boven 27,8.

Stelt men in $MRT = \varkappa pv$ voor p en v de gevonden waarde in de plaats, dan vindt men:

$$MRT = \frac{a}{b}\,\frac{\varkappa(f - \varkappa)}{f(f-1)}.$$

Stelt men weder $f = 4$ en $\varkappa = \frac{8}{3}$, dan vindt men $MRT = \frac{8}{27}\,\frac{a}{b}$; met $f = 7$ en $\varkappa = \frac{15}{4}$ is de factor van $\frac{a}{b}$ gelijk aan $\frac{1}{3.446}$; ook deze waarde verschilt slechts weinig van $\frac{8}{27} = \frac{1}{3.375}$.

Ter berekening van a met de kritische waarden van T en p, geldt de formule:

$$a = \frac{(MRT)^2}{p}\,\frac{f-1}{\varkappa^2}.$$

De factor $\frac{f-1}{\varkappa^2}$ is met $f=4$ en $\varkappa=\frac{8}{3}$ gelijk aan $\frac{27}{64}=\frac{1}{2,37}$. Met $f=7$ en $\varkappa=\frac{15}{4}$ is zij weder slechts weinig verschillend, n.l. $\frac{96}{225}=\frac{1}{2,34}$.

Voor den kritischen toestand moet $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T=0$ zijn. Daaruit volgt:

$$\frac{MRT}{(v-b)^2}\left(1-\frac{\partial b}{\partial v}\right)=2\frac{a}{v^3},$$

of na substitutie van de gevonden waarde voor MRT en v

$$1-\frac{\partial b}{\partial v}=2\frac{\varkappa(f-1)}{f^2}.$$

Met $f=4$ en $\varkappa=\frac{8}{3}$ volgt daaruit natuurlijk $\frac{\partial b}{\partial v}=0$, terwijl met $f=7$ en $\varkappa=\frac{15}{4}$ daaruit volgt

$$1-\frac{\partial b}{\partial v}=\frac{45}{49}.$$

Evenzeer moet in den kritischen toestand $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T=0$ zijn. Daaruit volgt:

$$-b\frac{\partial^2 b}{\partial v^2}=2\frac{\varkappa(f-1)(f-\varkappa)(f-4)}{f^4}.$$

Met $f=4$ en $\varkappa=\frac{8}{3}$ is deze waarde natuurlijk gelijk aan 0. Met $f=7$ en $\varkappa=\frac{15}{4}$ vindt men:

$$-b\frac{\partial^2 b}{\partial v^2}=0,1827\ ^{1)}.$$

Gaan wij er nu toe over de waarde van $\frac{dT}{Tdx}$ aan het begin der plooipuntslijn te berekenen. Wij hebben de formule:

---

1) Deze hooge waarde van $-b\frac{\partial^2 b}{\partial v^2}$ is een steun voor de onderstelling, dat b, als afhankelijk van het volume, een ingewikkelder vorm heeft dan door een reeks met opklimmende machten van $\left(\frac{b_\infty}{v}\right)$ wordt voorgesteld.

$$\frac{dT}{Tdx_0} = \frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial x}\right)_T + \frac{1}{MRT}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2_{vT}}{-\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}},$$

en hebben dus te bepalen $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ en $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T$ voor den kritischen toestand, maar in de onderstelling dat b met het volume verandert, en dat $\frac{db}{dx}$ verschillende waarden heeft afhankelijk van de veranderlijkheid van het volume.

Nu is

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = \frac{MRT\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v}{(v-b)^2} - \frac{da}{dx}\frac{1}{v^2} = -\frac{a}{v^2}\left\{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{MRT}{a}\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v \frac{v^2}{(v-b)^2}\right\}$$

Noemen wij $\frac{db}{dx}$ de waarde welke de verandering van b met verandering van x aangeeft, als wij ook het volume zoodanig laten veranderen dat het mengsel weder verkeert in den toestand, welke kritische toestand van het onsplitsbaar gedachte mengsel kan genoemd worden, dan is

$$\frac{db}{dx} = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v + \frac{\partial b}{\partial v}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{kr}$$

en daar $v_{kr} = b\frac{f}{f-\varkappa}$ is, is $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{kr} = \frac{db}{dx}\frac{f}{f-\varkappa}$, als f en $\varkappa$ standvastig zijn, wat het geval is als de wet van overeenstemmende toestanden vervuld is. Wij vinden dan:

$$\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v = \left(1 - \frac{\partial b}{\partial v}\frac{f}{f-\varkappa}\right)\frac{db}{dx}.$$

Wij hebben noodig te kennen:

$$\frac{MRT}{a}\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v \frac{v^2}{(v-b)^2} = \frac{MRT}{\frac{a}{b}}\frac{v^2}{(v-b)^2}\left\{\frac{f\left(1-\frac{\partial b}{\partial v}\right)-\varkappa}{f-\varkappa}\right\}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$$

Substitueert men voor MRT, v en $1-\frac{\partial b}{\partial v}$ de hierboven gevonden waarden, dan vindt men $\frac{f-2}{f-1}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$ — en dus:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = -\frac{a}{pv^2}\left\{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{f-2}{f-1}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right\}$$

of

$$\frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = -(f-1)\left\{\frac{dl\frac{a}{b}}{dx} + \frac{1}{f-1}\frac{dlb}{dx}\right\}$$

Deze waarde is in hooge mate afhankelijk van de waarde van f.

Met $f = 4$ vindt men $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = -3\left\{\frac{dT_x}{T_x dx} + \frac{1}{3}\frac{db}{bdx}\right\}$.

Met $f = 7$ daarentegen $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = -6\left\{\frac{dT_x}{T_x dx} + \frac{1}{6}\frac{db}{bdx}\right\}$.

In de vorige mededeeling heb ik tot dezelfde waarde besloten uit de gelijkheid bij de kritische omstandigheden van $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ en $\frac{dp_c}{dx}$ en met behulp der empirische formule $-l\frac{p_c}{p_x} = f\frac{T_x - T}{T}$. Uit deze volgt toch

$$\frac{dp_c}{p\,dx} = \frac{dp_x}{p_x dx} - f\frac{dT_x}{Tdx}$$

of

$$\frac{1}{p_x}\frac{dp_c}{dx} = \frac{dT_x}{T_x dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx} - f\frac{dT_x}{T_x dx}$$

of

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = -(f-1)\left\{\frac{dT_x}{T_x dx} + \frac{1}{f-1}\frac{db}{bdx}\right\}.$$

Maar men zou nog veel eenvoudiger tot deze betrekking kunnen besluiten.

Uit

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dx + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial v}_{xT} = 0\right)$$

volgt, als men dT gelijk neemt aan dT_x (voor dT_x nemende de verandering der kritische temperatuur van het onsplitsbaar gedachte mengsel),

$$\frac{1}{p_x}\frac{dp_x}{dx} = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} + \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)\frac{dT_x}{T_x dx}$$

en dus

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = \frac{1}{p_x}\frac{dp_x}{dx} - f\frac{dT_x}{T_x dx}.$$

En deze afleiding is niet alleen te verkiezen omdat zij korter is, maar ook, omdat zij onafhankelijk is van de al of niet toepasselijkheid van de wet der overeenstemmende toestanden. De waarde van f in deze afleiding is die van den component.

Wij hebben behalve $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ te bepalen de waarde van $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T$. Voor deze grootheid vinden wij:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T = -2\frac{MRT}{(v-b)^3}\left(1-\frac{\partial b}{\partial v}\right)\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v + MRT\frac{\frac{\partial^2 b}{\partial x \partial v}}{(v-b)^2} + 2\frac{\frac{da}{dx}}{v^3}$$

of

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T = \frac{2a}{v^3}\left\{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{MRT}{a}\frac{v^3}{(v-b)^3}\left(1-\frac{\partial b}{\partial v}\right)\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v + \frac{MRT}{2a}\frac{v^3}{(v-b)^2}\frac{\partial^2 b}{\partial x \partial v}\right\}.$$

In deze uitdrukking is alleen nog onbekend de grootheid $\frac{\partial^2 b}{\partial x \partial v}$. Wij bepalen deze uit:

$$\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v = \left\{1 - \frac{\partial b}{\partial v}\frac{f}{f-\varkappa}\right\}\frac{db}{dx}.$$

Daaruit volgt:

$$\frac{\partial^2 b}{\partial x \partial v} = -b\frac{\partial^2 b}{\partial v^2}\frac{f}{f-\varkappa}\left(\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right).$$

Substitueert men de hierboven gegeven waarden voor MRT, v, $\left(1-\frac{\partial b}{\partial v}\right)$ en $-b\frac{\partial^2 b}{\partial v^2}$ in de uitdrukking voor $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T$, dan vindt men voor de waarde van den tweeden term $-\frac{1}{b}\frac{db}{dx}2\frac{(f-2)}{f}$ en voor de waarde van den derden term $+\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\frac{f-4}{f}$.

De waarde van $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T$ wordt dan gelijk gevonden aan:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T = \frac{2a}{v^3}\left\{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right\}$$

of

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T = \frac{2a}{v^3}\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx},$$

en voor $\frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T}{-\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}}$ de eenvoudige waarde $\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx}$; dus volkomen dezelfde waarde als uit de toestandsvergelijking volgt, waarin b standvastig wordt gehouden. Dit wekt het vermoeden, dat deze betrekking zou kunnen gevonden worden, alleen uit thermodynamische betrekkingen, onafhankelijk van de kennis der toestandsvergelijking, en dit is dan ook het geval.

Beschouwen wij de grootheid $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$. Deze is in den kritischen toestand van den component gelijk aan 0. Gaan wij van deze homo-

gene kritische phase over naar een, waarbij het volume met dv, de samenstelling met dx, en de temperatuur met dT is veranderd.

Nemen wij dT weder gelijk aan dT_x, dus onderstellen wij van het mengsel met dx molekulen van de tweede soort, dat het weder in homogene kritische phase verkeert, dan is $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ weder gelijk aan 0.

Uit

$$d\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{Tx} dv + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T dx + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}\right)_x dT_x$$

volgt, omdat $d\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ en $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{Tx}$ gelijk nul zijn:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}\right)_x \frac{dT_x}{dx},$$

en uit de betrekking:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{\partial \varepsilon}{\partial v}$$

volgt:

$$T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}\right) = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}.$$

En hieruit vinden wij, wat wij hierboven hebben afgeleid, alleen uit thermodynamische betrekking op nieuw.

Daar wij, mede langs thermodynamischen weg, vonden:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = -fp\left\{\frac{dT_x}{T_x dx} - \frac{1}{f}\frac{dp_x}{p_x dx}\right\}$$

kan, zonder gebruik te maken van de toestandsvergelijking, gesteld worden:

$$\frac{dT}{Tdx_0} = \frac{dT_x}{T_x dx} - \frac{f^2 p^2}{MRT\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}}\left\{\frac{dT_x}{T_x dx} - \frac{1}{f}\frac{dp_x}{p_x dx}\right\}^2.$$

Men kan den factor $-\dfrac{f^2 p^2}{MRT\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}}$ onder eenvoudige gedaante brengen, maar voor de bepaling van de waarde van dezen factor is de kennis der toestandsvergelijking noodig. Schrijft men $fp = \dfrac{MRT}{v-b}$, en $\dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2} = -2\dfrac{a}{v^3}$, dan wordt deze factor gelijk aan $\dfrac{MRT}{(v-b)^2} : \dfrac{2a}{v^3}$, en daar uit $\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right) = 0$ volgt $\dfrac{MRT}{(v-b)^2}\left(1 - \dfrac{\partial b}{\partial v}\right) = \dfrac{2a}{v^3}$, wordt:

$$-\frac{f^2 p^2}{MRT\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial v^2}}=\frac{1}{1-\frac{\partial b_x}{\partial v}}=\frac{f^2}{2\varkappa(f-1)},$$

dus met $f=7$ en $\varkappa=\frac{15}{4}$ wordt de waarde van dezen factor gelijk aan $\frac{49}{45}$. Bijgevolg heeft men:

$$\frac{dT}{Tdx_0}=\frac{dT_x}{T_x dx}+\frac{49}{45}\left\{\frac{dT_x}{T_x dx}-\frac{1}{7}\frac{dp_x}{p_x dx}\right\}^2.$$

Voert men in plaats van $\frac{dp_x}{p_x dx}$ de grootheid b in, dan vindt men:

$$\frac{dT}{Tdx_0}=\frac{dT_x}{T_x dx}+\frac{f-1}{2\varkappa}\left\{\frac{dT_x}{T_x dx}+\frac{1}{f-1}\frac{db}{bdx}\right\}^2.$$

Met $f=4$ en $\varkappa=\frac{8}{3}$ vindt men weder $\frac{f-1}{2\varkappa}=\frac{9}{16}$, maar met $f=7$ en $\varkappa=\frac{15}{4}$ klimt $\frac{f-1}{2\varkappa}$ tot 0,8. Met $f=6{,}7$ en $\varkappa=3{,}56$, (bepalingen van KEESOM bij koolzuur) is de waarde niet merkbaar verschillend van 0,8. Berekent men met $\frac{dT_x}{T_x dx}=-0{,}493$ en $\frac{1}{b}\frac{db}{dx}=-0{,}271$, $f=6{,}7$ en $\varkappa=3{,}56$ de waarde van $\frac{dT}{Tdx_0}$, dan vindt men voor deze waarde $-0{,}259$. Ofschoon 0,259 kleiner is dan de uit KEESOM's waarnemingen berekende waarden, 0,284 bij $x=0{,}1047$ en 0,304 bij $x=0{,}1994$, moet niet over het hoofd worden gezien, dat de berekende waarde zou gelden voor het limietgeval, n.l. $x=0$; en dat voor $\Delta x=0$ een kleiner getal dan 0,284 te wachten zou zijn is tenminste in overeenstemming met de omstandigheid, dat bij grootere waarde van x het getal grooter gevonden is.

Uit dit alles ziet men, dat al kan men voor de berekening van $\frac{dT}{Tdx_0}$ voor de plooipuntslijn de toestandsvergelijking niet geheel ontberen, het toch niet noodig is den vorm te kennen voor de grootheid b.

Ter berekening van de grootheid $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ voor het begin der plooipuntslijn heeft men uit de formule:

$$dp=\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}dx+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx}dT$$

de betrekking:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_{pl} = \frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{0} + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{T_0}\frac{Tdx_0}{dT}$$

of

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_{pl} = f + \frac{-(f-1)\left\{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} + \frac{1}{(f-1)}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right\}}{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} + \frac{f-1}{2\varkappa}\left\{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} + \frac{1}{(f-1)}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right\}^2}$$

of in getallenwaarde voor het mengsel van zuurstof en koolzuur

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_{pl} = 6{,}7 + \frac{-5{,}7\{-0{,}493 - 0{,}047\}}{-0{,}259} = 6{,}7 - 11{,}28 = -4{,}58$$

Volgens de waarneming bij $x = 0{,}1047$ is door KEESOM gevonden $-6{,}3$ en bij $x = 0{,}1995$ was het gevonden bedrag gelijk aan $-6{,}08$.

Neemt men het product van $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ en $\frac{dT}{Tdx}$ dan vindt men de waarde van $\frac{1}{p}\frac{dp}{dx}$ voor het begin der plooipuntslijn. Daar zoowel $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ als $\frac{dT}{Tdx}$ voor het mengsel koolzuur en zuurstof negatief zijn, is de waarde van $\left(\frac{1}{p}\frac{dp}{dx}\right)_{pl}$ positief.

Scheikunde. — De Heer HOOGEWERFF biedt eene mededeeling aan van de Heeren W. A. VAN DORP en G. C. A. VAN DORP: *„Over de chloriden van maleïnezuur en van fumaarzuur en over eenige hunner derivaten.”*

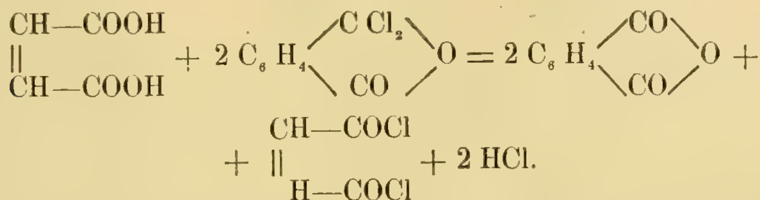
I. *Fumarylchloride.*

1. *Bereiding.* Bij gelegenheid van eenige proeven met het chloride van het phtaalzuur bleek het ons, dat dit verscheidene organische zuren onder zoutzuurontwikkeling omzet in chloriden, terwijl het zelf overgaat in phtaalzuuranhydride.

Deze weg tot bereiding van chloriden van zuren kan in sommige gevallen van waarde zijn. Het fumarylchloride, dat wij voor de straks te beschrijven proeven noodig hadden, is volgens deze methode, die in dit geval te verkiezen is boven het werken met phosphorpentachloride, verkregen [1]).

[1]) H. MEYER heeft in de Monatshefte für Chemie XXII p. 415 (1901) het thionylchloride ter bereiding der chloriden van organische zuren aanbevolen. Bij het fumaarzuur schijnt echter volgens zijne proeven deze methode slechte uitkomsten te geven.

Wanneer men 2 moleculen phtalylchloride op 1 molecule fumaarzuur laat inwerken, dan heeft de volgende reactie plaats [1]):



$$\begin{array}{l}CH-COOH\\ \|\\ CH-COOH\end{array} + 2\,C_6H_4{<}\begin{array}{l}C\,Cl_2\\ CO\end{array}{>}O = 2\,C_6H_4{<}\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}{>}O + \begin{array}{l}CH-COCl\\ \|\\ H-COCl\end{array} + 2\,HCl.$$

Wij verkregen de beste resultaten door op de volgende wijze te werk te gaan. Een mengsel van 48 gr. fijngepoederd fumaarzuur en 184 gr. phtalylchoride werd voorzichtig verwarmd; de reactie begon, toen een in de vloeistof gedompelde thermometer ongeveer 120° aanwees; onder zoutzuurontwikkeling loste het fumaarzuur op. Wij lieten de temperatuur langzaam stijgen; toen bij 160° ongeveer de gasontwikkeling sterk begon te verminderen, werd de vloeistof bij lagen druk gedistilleerd, totdat het phtaalzuuranhydride begon over te gaan. Het distillaat werd vervolgens gefractionneerd bij gewonen druk. De verkregen hoeveelheid fumarylchloride was ongeveer gelijk aan die van het in bewerking genomen fumaarzuur.

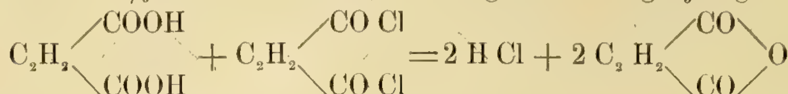
Bij deze reactie wordt ook eene kleine hoeveelheid maleïnezuuranhydride gevormd.

2. *Inwerking van fumarylchloride op fumaarzuur.* Fijn gepoederd fumaarzuur en fumarylchloride werden in verhouding hunner moleculairgewichten in een fractioneerkolfje verwarmd. De verhitting had plaats in een oliebad, waarvan de temperatuur gaandeweg op 190°—200° gebracht werd. Het fumaarzuur loste onder ontwikkeling van zoutzuur op; dit werd in water opgevangen. Met verhitten werd opgehouden, zoodra het fumaarzuur geheel of grootendeels was opgelost. Een in het mengsel van chloride en zuur gedompelde thermo-

---

[1]) In de vergelijking is voor het chloride van het phtaalzuur de onsymmetrische formule gebruikt; met deze is o.a. de omzetting van het chloride met ammoniak in o. cyaanbenzoëzuur [Hoogewerff en van Dorp. Verhand. Kon. Ak. v. Wetensch. Eerste Sectie. Deel I, No. 4.-Rec. d. trav. Chim. XI p. 84 (1892)] in overeenstemming. De mogelijkheid, dat het chloride gedeeltelijk eene symmetrische constitutie heeft, en dat de formules $C_6H_4{<}\begin{array}{l}CO\,Cl\\ CO\,Cl\end{array}$ en $C_6H_4{<}\begin{array}{l}CCl_2\\ CO\end{array}{>}O$ tautomeer zijn, is o. i. niet buitengesloten. — Voor het fumarylchloride daarentegen moet de symmetrische formule aangenomen worden. Waterig ammoniak zet het om in een bij ongeveer 270° smeltend lichaam, dat blijkbaar het reeds volgens andere methoden verkregen fumaardiamide $\begin{array}{l}CH-CONH_2\\ \|\\ CH-CONH_2\end{array}$ is.

meter wees dan 170°—175° aan; het ontwikkelde zoutzuur bedroeg ongeveer 70 % der hoeveelheid, die volgens de vergelijking



$$C_2H_2\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. + C_2H_2\left\langle\begin{matrix}CO\,Cl\\CO\,Cl\end{matrix}\right. = 2\,HCl + 2\,C_2H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O$$

had kunnen ontstaan.

De in het fractioneerkolfje terugblijvende vloeistof werd in een schaaltje gegoten en in een exsiccator gebracht, waar zij spoedig vast werd. Dit residu heeft de merkwaardige eigenschap om bij het schudden met eene oplossing van aniline in benzol gedeeltelijk over te gaan in fumaarphenylamidozuur; evenzoo vormt het met benzylamine fumaarbenzylamidozuur.

Onze hoop om uit bovengenoemd residu naast het gevormde maleïnezuuranhydride een derivaat van het fumaarzuur in zuiveren toestand af te scheiden, is niet in vervulling gegaan. Wij konden geen oplosmiddel vinden, waaruit het zich onveranderd afzet; ook door uitkoken met benzol konden wij ons doel niet bereiken. Het bevatte steeds chloor (3—4 %). Wij moeten het dus in het midden laten, of werkelijk — zooals de vorming van fumaarphenylamidozuur en fumaarbenzylamidozuur met aniline en benzylamine zou doen vermoeden — bij de inwerking van fumaarzuur op fumarylchloride fumaarzuuranhydride $\begin{matrix}CH-CO\\ \|\\ CH-CO\end{matrix}\!\!\left.\right\rangle O$, of eene polymere verbinding, b.v. $\begin{matrix}CH-CO-O-CO-CH\\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad \|\\ CH-CO-O-CO-CH\end{matrix}$, of een chloorhoudend lichaam ontstaan is.

Ter bereiding van het *fumaarphenylamidozuur* uit bovenstaand residu werd 1 gewichtsdeel hiervan met wat benzol en daarop met eene oplossing van 2 gewichtsdeelen aniline in benzol overgoten. Af en toe werd het mengsel verwarmd, terwijl er met behulp van eene glazen staaf zorg voor werd gedragen, dat de vaste stof zoo fijn mogelijk verdeeld werd. Nadat deze flokkig was geworden, werd zij afgefiltreerd. Het onopgeloste werd vervolgens na droging met verdund ammoniak behandeld, dat het gevormde fumaaranilzuur oploste. Dit werd met zoutzuur weder neergeslagen en ter zuivering uit water omgekristalliseerd.

0,1541 gr., bij 110° gedroogd, gaven

0,0695 gr. H_2O en 0,3554 gr. CO_2.

Ber. v. $\begin{matrix}CH.\,CO\,NHC_6H_5\\ \|\\ CH.\,COOH\end{matrix}$		Gev.
C	62.8	62.9
H	4.7	5.—

Uit zijne oplossing in kokend water zet het zuur zich bij bekoeling in kristallijnen toestand af; het smelt onder ontleding bij 233°—234°.5. Wij vonden voor een uit fumarylchloride volgens ANSCHUETZ [1]) bereid fumaranilzuur een smeltpunt van 231° — 232°, eveneens onder ontleding, terwijl een mengsel van beide zuren bij 232°.5 onder gasontwikkeling vloeibaar werd. Blijkbaar zijn beide dus identiek.

Ook het *fumaarbenzylamidozuur* kan uit het voorheen genoemde residu verkregen worden; men brengt dit laatste met benzylamine te zamen en gaat verder op dezelfde wijze te werk als bij de bereiding van fumaaranilzuur. Eenige malen uit spiritus gekristalliseerd, vormt het fumaarbenzylamidozuur kleurlooze blaadjes, die bij 230°—233° onder ontleding smelten, dus bij dezelfde temperatuur ongeveer als het anilzuur.

0,2043 gr. gaven 0,1018 gr. H_2O en 0,484 gr. CO_2.

Ber. v. CH. CO. NHC$_7$ H$_7$ ‖ CH. COOH		Gev.
C	64.4	64.6
H	5.4	5.5

Dit zuur was nog niet bereid.

II. *Maleïnezuurchloride.*

1. *Bereiding.* Eerst bij verhitting werkt phtalylchloride op maleïnezuur in; wanneer men 12 gr. zuur met 46 gr. chloride overgiet (dus dezelfde verhoudingen neemt, waarin wij fumaarzuur en phtalylchloride samenbrachten), dan lost bij verwarming al het zuur onder chloorwaterstofontwikkeling op. Bij distillatie gaat veel maleïnezuuranhydride over (kookpunt 202°), terwijl de lager kokende fracties, die het gevormde chloride moeten bevatten, slechts klein zijn. Blijkbaar werkt het phtalylchloride slechts moeilijk op het gevormde maleïnezuuranhydride [2]) in.

Wij hebben toen ter bereiding van het chloride van het maleïnezuur gebruik gemaakt van het energischer dan phtalylchloride werkende phosphorpentachloride, dat reeds vroeger voor hetzelfde doel gebruikt is. W. H. PERKIN [3]) heeft het pentachloride met maleïnezuuranhydride bij gewonen druk gedistilleerd; het laatste werd hierbij gedeeltelijk omgezet in fumarylchloride, terwijl het chloride van het maleïnezuur zich niet had gevormd. Eenige jaren

---

1) LIEBIG's Annalen **259**, p. 140 (1890).

2) Ook door thionylchloride wordt maleïnezuur omgezet in anhydride. H. MEIJER. Monatshefte für Chemie XXII p. 421 (1901).

3) Berichte **14**, p. 2548 (1881).

later deelden ANSCHUETZ en WIRTZ [1]) mede, dat een chloride, verschillende van dat van het fumaarzuur, kan verkregen worden, wanneer men zoo te werk gaat, dat men het inwerkingsproduct van phosphorpentachloride op maleïnezuuranhydride (op welke wijze die inwerking plaats vond, wordt niet aangegeven) bij sterk verminderden druk herhaaldelijk fractionneert. Het gelukte hun op deze wijze eene vloeistof af te scheiden, welke onder een druk van 11 m.m. bij 70°—71° overging (fumarylchloride kookt onder een druk van 14 m.m. bij 60°) en bij de analyse cijfers gaf, welke overeenkomen met die, welke de formule $C_2 H_2 . C_2 O_2 Cl_2$ verlangt. Dit chloride beschouwen zij als zuiver maleïnezuurchloride. Het was echter niet bestendig; nadat het gedurende drie maanden in eene toegesmolten glazen buis bewaard was, begon het reeds bij 60° onder een druk van 14 m.m. te koken; blijkbaar had het zich gedeeltelijk omgezet in fumarylchloride. Hierbij valt op te merken, dat wellicht reeds het bij 70° onder 11 m.m. druk kokende chloride fumarylchloride bevatte, dat maar weinig lager kookt dan het maleïnezuurchloride. Verdere proeven met dit chloride zijn door ANSCHUETZ en WIRTZ niet genomen.

Terwijl dus de vorige onderzoekers ter bereiding van het chloride van het maleïnezuur steeds uitgegaan zijn van het anhydride van dit zuur, hebben wij op het maleïnezuur zelf bij gewone temperatuur phosphorpentachloride laten inwerken. Het chloride tast het zuur onder die omstandigheden gemakkelijk aan; onder zoutzuurontwikkeling wordt een mengsel van maleïnezuur-anhydride en -chloride gevormd. Blijkbaar hebben hier twee reacties plaats; een deel van het zuur wordt in chloride, het andere in anhydride omgezet. Dat het chloride uit anhydride zou ontstaan, komt ons minder waarschijnlijk voor, daar dit laatste tegenover phosphorpentachloride bij gewone temperatuur en ook bij distillatie onder verminderden druk vrij bestendig is.

Bij onze proeven vonden wij steeds niet onbelangrijke hoeveelheden fumarylchloride. Of dit reeds bij de bereiding ontstond, of eerst later bij de distillatie uit maleïnezuurchloride, moet het verdere onderzoek leeren.

Wij gingen op de volgende wijze te werk. Bij 90 gr. phosphorpentachloride, die zich in eene door water gekoelde buis bevonden, werden onder omroeren gevoegd 20 gr. fijngepoederd maleïnezuur. Onder zoutzuurontwikkeling werd het mengsel grootendeels vloeibaar. Nadat de vloeistof gedurende eenigen tijd had gestaan, werd zij van

[1]) Berichte **18**, p. 1947 (1885).

eene kleine hoeveelheid onopgelost pentachloride afgegoten en daarop bij lagen druk gedistilleerd.

Terwijl ANSCHUETZ en WIRTZ bij 11 m.m. druk een chloride konden isoleeren, dat volgens de analyse geen anhydride bevatte [1]), is het ons niet gelukt het anhydride en de beide chloriden te scheiden. Na een voorloop, die grootendeels uit phosphorverbindingen bestond, verkregen wij bij ongeveer 24 m.m. druk tusschen 80° en 90° verschillende fracties; de laagst kokende waren rijk aan fumarylchloride, de hoogst kokende aan maleïnzuuranhydride; de tusschenliggende bevatten het grootste gedeelte van het gevormde maleïnezuurchloride, dat echter nog niet zuiver was. De proeven zullen op grootere schaal worden herhaald.

De aanwezigheid dezer lichamen in bovengenoemde tusschen 80° en 90° kokende fracties kan men aantoonen door deze te behandelen met aniline. Hierbij worden de chloriden van het maleïnezuur en van het fumaarzuur omgezet in de aniliden dezer zuren, terwijl het maleïnezuuranhydride overgaat in maleïnphenylamidozuur.

Nadat ons onzuiver chloride in den afgeloopen zomer gedurende zeven weken in eene toegesmolten glazen buis van het licht afgesloten bewaard was, bleek het geene noemenswaardige hoeveelheid maleïnezuurchloride meer te bevatten; dit had zich omgezet in fumarylchloride. Onze proeven bevestigen dus op dit punt die van ANSCHUETZ en WIRTZ.

2. *Maleïnanilide.* Ter bereiding van dit lichaam zijn wij op de volgende wijze te werk gegaan. Het onzuivere chloride van het maleïnezuur (1 gew. deel) werd opgelost in droog benzol (5 g. d.); bij deze vloeistof werd in kleine hoeveelheden te gelijk en onder schudden gevoegd eene oplossing van aniline (2 g. d.) in benzol (5 g. d.). Door afkoeling met water werd er zorg voor gedragen, dat de temperatuur niet belangrijk steeg. Een vast precipitaat werd gevormd, dat na eenig staan werd afgefiltreerd en met benzol goed werd uitgewasschen. Na verdamping der moederloog bij gewone temperatuur bleef in geringe hoeveelheid een donker gekleurd residu terug, waaruit met behulp der zoutzuurverbinding [2]) geringe hoeveelheden maleïnanilide geïsoleerd konden worden. Het grootste gedeelte van dit laatste lichaam bevond zich in het neerslag, dat door filtratie van de benzolloog gescheiden was. Na droging op het waterbad werd het met verdund ammoniak behandeld; in oplossing ging het

---

1) Gelijk reeds opgemerkt werd, is het niet buitengesloten, dat hun maleïnezuurchloride fumarylchloride bevatte.

2) Recueil XIX, p. 311 (1900).

maleïnanilzuur, dat uit de gefiltreerde vloeistof door zoutzuur werd gepraecipiteerd. Het niet in ammoniak opgeloste werd met kokenden methyl- of aethylalcohol behandeld; het fumaaranilide bleef bij die behandeling grootendeels terug, terwijl het maleïnanilide in oplossing ging en zich uit de door verdamping geconcentreerde vloeistof afzette.

Voor de analyse werd de stof uit spiritus omgekristalliseerd. De op die wijze verkregen kristallen smolten bij 184°—186°; de gesmolten massa werd weder vast, wanneer zij eenigen tijd bij deze of bij eene iets hoogere temperatuur gehouden werd (omzetting in fumaaranilide).

0,1862 gr. gaven 0,0919 gr. H_2O
en 0,4908 gr. CO_2.

	Ber. v. $\begin{matrix} CH.\,CO.\,NH\,C_6H_5 \\ \| \\ CH.\,CO.\,NH\,C_6H_5 \end{matrix}$	Gev.
C	72.2	71.9
H	5.3	5.5

Het maleïnanilide werd voor eenige jaren door W. A. van Dorp en P. M. van Haarst [1]) bereid. Deze lieten phosphoroxychloride op maleïnanilzuur $\begin{matrix} CH.\,CO.\,NH\,C_6H_5 \\ \| \\ CH.\,COOH \end{matrix}$ inwerken; het product der nog niet opgehelderde reactie is een lichaam $C_{16}\,H_{14}\,O_2\,N_2 + PO\begin{matrix} Cl_2 \\ \\ OH \end{matrix}$; dit wordt door water ontleed; het maleïnanilide blijft dan onopgelost terug.

Aan de door van Dorp en van Haarst gegeven beschrijving van het maleïnanilide hebben wij slechts toe te voegen, dat het bij langzame kristallisatie uit methyl- of aethylalcohol groote kristallen vormt.

Amsterdam, September 1905.

Wiskunde. — De Heer Cardinaal biedt, namens den Heer H. de Vries, eene mededeeling aan over: „*Centrale Projectie in de ruimte van* Lobatschefsky". (1e mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer J. de Vries).

1. Laat in de hyperbolische ruimte een willekeurig vlak τ gegeven zijn, en in een willekeurig punt O_1 van τ de loodlijn zijn opgericht; laat eindelijk op deze loodlijn een willekeurig punt O zijn aangenomen. Men kan zich dan de vraag stellen wat er valt op te merken indien men nu de figuren der ruimte uit O als centrum van projectie op τ als projectievlak of tafereel projecteert; en omgekeerd, hoe

[1]) Recueil XIX p. 311 (1900).

men de juiste plaats en ligging der ruimtefiguren door bemiddeling hunner projecties kan bepalen. Over deze twee vragen zullen in het volgende eenige opmerkingen gemaakt worden.

Wij denken door de lijn OO_1 een willekeurig vlak ε aangebracht, dat dus loodrecht staat op τ; in dat vlak kan men dan door O twee rechten p_1, p_2 trekken die evenwijdig zijn aan de door O_1 gaande snijlijn e van ε en τ, en dus ook evenwijdig aan τ zelf. De hoeken die p_1 en p_2 met OO_1 insluiten zijn aan elkaar gelijk; zij zijn beide scherp, en hunne grootte is eene functie van de distantie $OO_1 = d$. LOBATSCHEFSKY heeft elk dezer beide hoeken den bij de distantie d behoorenden *parallelhoek* genoemd [1]) en door $\Pi_{(d)}$ aangeduid; is d gegeven, dan vindt men den parallelhoek uit de betrekking

$$tg\, {}^1/_2\, \Pi_{(d)} = e^{-d},$$

waarin voor het getal e de basis van het natuurlijke logarithmenstelsel gezet mag worden, indien slechts de lengteëenheid waarmede OO_1 gemeten wordt dienovereenkomstig aangenomen wordt [2]). Wat het waardenbeloop van $\Pi_{(d)}$ aangaat zij hier slechts opgemerkt dat de parallelhoek $= {}^1/_2\, \pi$ is voor $d = o$, om af te nemen en tot o te naderen indien d toeneemt en tot ∞ nadert.

Indien het vlak ε om OO_1 wentelt zullen p_1 en p_2 een omwentelingskegel beschrijven om OO_1 als as; deze kegel is de m.pl. van alle rechten door O die evenwijdig zijn aan τ; hij onderscheidt zich naar vorm en eigenschappen in menig opzicht van den omwentelingskegel der Euclidische Meetkunde, want het vlak τ is een asymptotisch vlak, waartoe zijn mantel onbegrensd nadert, en uit zijne symmetrie ten opzichte van O volgt gemakkelijk dat er nog een tweede zoodanig vlak, τ^*, bestaat, dat eveneens loodrecht staat op OO_1, doch in het spiegelbeeld $O_1{}^*$ van O_1 ten opzichte van O. Hij is dus geheel begrepen tusschen de beide vlakken τ en τ^*, en deze twee vlakken hebben geen enkel punt met elkaar gemeen (ook niet op oneindigen afstand), en zijn dus *divergent;* zij bezitten echter de gemeenschappelijke loodlijn $O_1O_1{}^*$, en hun kortste afstand is $2d$. Wij zullen den hier besproken kegel gemakshalve den bij het punt O behoorenden *parallelkegel* $\varkappa$ noemen.

2. De parallelkegel verdeelt de ruimte in drie van elkaar gescheiden gedeelten; noemen wij die beide deelen binnen welke zich de as OO_1 uitstrekt het inwendige van den kegel, het overblijvende deel het uitwendige, dan is gemakkelijk in te zien dat de punten der

---

[1]) F. ENGEL: „N. I. LOBATSCHEFSKY. Zwei geometrische Abhandlungen". Leipzig, TEUBNER, 1899, p. 167.

[2]) F. ENGEL, l. c. p. 214.

ruimte zich ten aanzien van hunne projecteerbaarheid verschillend gedragen al naar gelang zij binnen of buiten den kegel liggen; voor een punt P binnen den kegel sluit de projecteerende straal OP met OO_1 [1]) een scherpen hoek in die kleiner is dan de parallelhoek, waaruit volgt dat OP (of wellicht het verlengde van PO over O heen) het tafereel moet ontmoeten; het snijpunt P'' is de centrale projectie van P. Voor P buiten den kegel echter is de scherpe hoek tusschen OP en OO_1 grooter dan de parallelhoek; OP is dus nu ten opzichte van τ divergent, waaruit volgt dat punten buiten den kegel in het geheel geen projecties bezitten; die van punten op den kegel daarentegen bestaan wel, doch liggen op oneindigen afstand.

Uit de omstandigheid dat punten buiten den parallelkegel niet projecteerbaar zijn behoeft niet de gevolgtrekking gemaakt te worden dat deze punten dus door Centrale Projectie niet te bepalen zijn; wordt zulk een punt bijv. opgevat als het snijpunt van twee rechten, en zijn deze door Centrale Projectie wèl te bepalen, dan zal ook langs dezen indirecten weg hun snijpunt bepaald zijn.

3. Laat eene rechte l in een punt D van τ loodrecht staan op τ. Daar ook de lijn OO_1 loodrecht staat op τ is het mogelijk door l en OO_1 een vlak te brengen, welks doorgang e de verbindingslijn is van O_1 met D. Dit vlak zal den kegel $\varkappa$ snijden volgens twee beschrijvende lijnen, p_1, p_2; wij nemen nu aan dat l deze rechten snijdt in twee punten P_1, P_2, en — om de gedachten te bepalen — dat P_1 tusschen D en P_2 ligt. De rechte l bezit twee oneindig verre punten, $V_{1\infty}$, $V_{2\infty}$, die beide binnen den parallelkegel liggen; onderstellen wij dat $V_{1\infty}$ onder het tafereel, $V_{2\infty}$ er boven ligt, dan is dus de opeenvolging der punten van l deze: $V_{1\infty}$, D, P_1, P_2, $V_{2\infty}$.

De projecteerende straal $OV_{1\infty}$ snijdt τ in een punt V'_1 van e, dat tusschen D en O_1 ligt; wij zullen het het eerste *vluchtpunt* van l noemen. Evenzoo zal de straal $OV_{2\infty}$, over O heen verlengd, de lijn e in een punt V'_2 snijden, zoodanig gelegen dat O_1 tusschen V'_1 en V'_2 ligt; wij zullen V'_2 het tweede vluchtpunt van l noemen. Het punt O_1 ligt niet in het midden tusschen V'_1 en V'_2, maar integendeel dichter bij V'_1; indien wij namelijk uit O de loodlijn OS op l neerlaten, ontstaat een vierhoek met drie rechte hoeken, nl. bij O_1, D en S, en hieruit volgt dat de vierde, dus $\angle SOO_1$, scherp is. Nu is OS de bisectrice van $\angle V_{1\infty}OV_{2\infty}$, en dus de loodlijn in O op OS die van $\angle V'_1OV'_2$; deze loodlijn komt, aangezien $\angle SOO_1$ scherp is, tusschen OO_1 en OV'_2 te liggen, en hieruit volgt

[1]) Onder OO_1 verstaan wij de naar weerskanten onbegrensd verlengde rechte, onder OP daarentegen een van O uitgaanden halfstraal.

$\angle V'_1 OO_1 < \angle V'_2 OO_1$. Laat men nu den rechthoekigen driehoek $V'_1 OO_1$ om de rechthoekszijde OO_1 wentelen totdat hij op den driehoek $V'_2 OO_1$ komt te liggen, dan vindt men onmiddellijk $O_1 V'_1 < O_1 V'_2$.

Het is duidelijk dat de centrale projectie l' van l met den doorgang e van het projecteerende vlak $Ol = \varepsilon$ samenvalt, en tevens dat l door haar doorgangspunt en één der beide vluchtpunten bepaald is; het tweede vindt men dan door uit O de loodlijn OS op l neer te laten en den parallelhoek, gevormd door OS en den eenen aanwezigen parallelstraal van l, ook aan de andere zijde van OS uit te zetten. Maar verder kan worden opgemerkt dat l ook door haar beide vluchtpunten bepaald is, of, wat op hetzelfde neerkomt, door haar beide oneindig verre punten; men zou slechts den hoek, gevormd door de beide projecteerende parallelstralen van l, middendoor hebben te deelen, op de deellijn een stuk OS hebben uit te zetten dat correspondeert met $^1/_2 \angle V_{1\infty} O V_{2\infty}$ als parallelhoek, en in S de loodlijn op OS moeten oprichten, om l te vinden.

De lijn l wordt door haar beide oneindig verre punten, haar doorgangspunt, en haar beide *verdwijnpunten* P_1, P_2 (wier projecties op oneindigen afstand liggen), in vier stukken verdeeld, en evenzoo l' door haar beide oneindig verre punten $P'_{1\infty}$, $P'_{2\infty}$, het punt D, en de beide vluchtpunten V'_1, V'_2 van l; de samenhang nu tusschen deze verschillende stukken van l en l' is als volgt. Aan het oneindige stuk $V_{1\infty} D$ is toegevoegd het eindige stuk $V'_1 D$, en aan het eindige stuk DP_1 het oneindig lange stuk $DP'_{1\infty}$; aan de punten tusschen P_1 en P_2 gelegen zijn geen projecties toegevoegd, omdat de projecteerende stralen dezer punten ten opzichte van τ divergent zijn; daarentegen is aan het oneindige stuk $P_2 V_{2\infty}$ weer een gedeelte van l' toegevoegd, nl. het oneindige stuk $P'_{2\infty} V'_2$. Nu blijven op l' nog over de punten tusschen de beide vluchtpunten, tot welke ook O_1 behoort; aan deze zijn geen punten van l toegevoegd, omdat hunne projecteerende stralen ten opzichte van l divergent zijn.

4. Zal eene rechte $l \perp \tau$ den mantel van den parallelkegel in twee punten snijden, dan mag de lengte van DO_1 een zekere bovenste grens niet overschrijden, zoodat de zooeven gevonden uitkomsten niet voor *alle* rechten $\perp \tau$ geldig zijn. Denken wij door OO_1 weer een willekeurig vlak ε aangebracht, en beschouwen wij nu eerst OO_1 zelve. Indien wij uit O_1 de loodlijn $O_1 T$ op p_2 neerlaten, dan is, omdat $p_2 // e$, $\angle TO_1 P''_{2\infty}$ de bij $O_1 T$ behoorende parallelhoek, en dus $\angle TO_1 O$ kleiner dan deze parallelhoek, omdat $O_1 O$ de lijn p_2 snijdt (nl. in O); en aangezien $\angle OO_1 P'_2 = 90°$ is, is dus de parallelhoek $TO_1 P'_{2\infty} > 45°$, en $\angle TO_1 O < 45°$. Verplaatsen wij nu l, die dus eerst

met OO_1 samenviel, in ε zoodanig dat zij steeds in D loodrecht blijft op e, en wel naar de zijde van $P'_{1\infty}$ toe (en dus van $P'_{2\infty}$ af), dan wordt de loodlijn DT op p_2 steeds grooter, en dus (zie N°. 1) de parallelhoek $TDP'_{2\infty}$ steeds kleiner; zoodra nu de loodlijn DT eene zoodanige lengte heeft verkregen dat de bijbehoorende parallelhoek juist 45° is, dan wordt ook het complement 45°, en dus l eveneens, maar aan de andere zijde van DT vergeleken met e, $// p_2$; l zal dan p_1 nog steeds in een eindig punt P_1 snijden, want daar zij bij D den driehoek $OO_1P'_{1\infty}$ binnentreedt, het punt $P'_{1\infty}$ natuurlijk niet bevat, en ten opzichte van OO_1 divergent is, kan zij den driehoek slechts verlaten in een eindig punt van p_1; maar zij zal p_2 snijden in een oneindig ver punt $P_{2\infty}$, dat dan tegelijk $V_{2\infty}$ is. Haar projectie bestaat dus uit het stuk der lijn e van V'_1 over D naar $P'_{1\infty}$, en het geïsoleerde punt $P'_2 = V'_{2\infty}$; ook nu echter is zij door twee der drie punten D, V'_1, $V'_{2\infty}$ bepaald.

Het punt D ligt nu op een zekeren afstand r van O_1; beschrijft men om O_1 als middelpunt met r als straal een cirkel in τ, en richt men in alle punten van dien cirkel op τ de loodlijnen op, dan ontstaat een oppervlak dat wij een omwentelingscylinder zullen noemen, en waarvan de genoemde cirkel de keelcirkel is; de rechten l nu ($\perp\tau$) die binnen dien cylinder liggen, hebben twee verschillende vluchtpunten (met uitzondering natuurlijk van OO_1, wier projectie een enkel punt is); de rechten l op den cylinder hebben een eindig en een oneindig ver verwijderd vluchtpunt, en de rechten l buiten den cylinder missen het tweede vluchtpunt.

Wat den vorm van den cylinder aangaat is het gemakkelijk in te zien dat het vlak τ^* (zie N°. 1) een asymptotisch vlak is; en daar τ zelf blijkbaar een vlak van orthogonale symmetrie is, zal het vlak τ^{**}, dat in het spiegelbeeld O_1^{**} van O_1^* ten opzichte van τ op de lijn OO_1 loodrecht staat, een tweede asymptotisch vlak zijn; de afstand dezer twee vlakken is dus $4d$.

5. In de Euclidische Meetkunde zijn de rechten $\perp\tau$ tevens diegene die evenwijdig zijn aan OO_1, doch in de hyperbolische Meetkunde is dit anders: hier heeft men de rechten te beschouwen die met OO_1 het onder het tafereel gelegen oneindig verre punt $V_{1\infty}$, en diegene die met OO_1 het boven τ gelegen punt $V_{2\infty}$ gemeen hebben. Eene rechte l van de eerste soort, en die zich slechts weinig van OO_1 verwijdert, heeft een doorgangspunt D, twee verdwijnpunten P_1, P_2, en een tweede oneindig ver punt dat binnen den kegel $\varkappa$ ligt; haar eerste vluchtpunt valt samen met O_1, terwijl het tweede op DO_1 zoodanig gelegen is dat O_1 tusschen D en dat punt in ligt.

Wordt de loodlijn OS, uit O op l neergelaten, steeds grooter, dan

is de eerste bijzonderheid die zich voor kan doen deze, dat l evenwijdig wordt aan de in het vlak Ol gelegen beschrijvende lijn p_2 van den kegel $\varkappa$; zij staat dan loodrecht op de bisectrice van den stompen hoek gevormd door p_2 en OO_1. Alle rechten die deze eigenschap bezitten vormen een asymptotischen omwentelingskegel [1]) met top $V_{1\infty}$, terwijl τ^* een asymptotisch vlak is; als basiscirkel kan men een cirkel met eindigen straal in τ verkrijgen. Voor de beschrijvende lijnen van dezen kegel valt het tweede verdwijnpunt met het tweede oneindig verre punt samen; de projectie bestaat dus uit het oneindige stuk $O_1DP'_{1\infty}$, en het geïsoleerde tweede oneindig verre punt dezer rechte.

Voor rechten l buiten dezen kegel verdwijnt dit geïsoleerde punt, en daarmede het tweede vluchtpunt; ter harer bepaling blijven echter over D, en het eerste vluchtpunt O_1. Nu kan echter, indien de loodlijn OS steeds aangroeit, l evenwijdig worden aan p_1, en daarmede aan e of aan τ; zij staat dan loodrecht zoowel op de bisectrice van den scherpen hoek tusschen p_1 en OO_1, als op die van den rechten tusschen e en $O_1V_{1\infty}$, welke bisectricen dus onderling divergent zijn. Alle rechten l die deze eigenschap vertoonen vormen een tweeden asymptotischen omwentelingskegel, voor welken nu echter τ het asymptotische vlak is; zij hebben een oneindig ver doorgangspunt, maar zijn niettemin door dit punt en het eerste vluchtpunt O_1 bepaald.

Ligt l nu ook buiten dezen tweeden kegel, dan wordt zij ten opzichte van τ divergent, en verliest zij dus haar doorgangspunt D; doch nu komt haar tweede oneindig verre punt weer binnen den kegel $\varkappa$ te liggen, waardoor het projecteerbaar wordt, zoodat in dit geval l twee vluchtpunten doch geen doorgangspunt bezit; de beide vluchtpunten zijn echter ter harer bepaling voldoende (zie N°. 3). De bijbehoorende oneindig verre origineelen liggen beide onder het tafereel; in verband met het voorgaande zou het derhalve, om verwarring te voorkomen, verkieslijk zijn te zeggen dat l in dit geval twee „eerste oneindig verre punten", en dus ook twee „eerste vluchtpunten" bezit.

De rechten die het tweede oneindig verre punt $V_{2\infty}$ van OO_1 bevatten gedragen zich op soortgelijke wijze; men vindt weer twee asymptotische omwentelingskegels, één met het asymptotisch vlak τ, een tweeden met het asymptotisch vlak τ^*, en eindigt met rechten met twee „tweede vluchtpunten", en zonder doorgangspunt.

Delft, September 1905.

---

[1]) H. Liebmann, „Nichteuklidische Geometrie", Sammlung Schubert XLIX, p. 63.

Meteorologie. — De Heer VAN DER STOK biedt eene mededeeling aan: „*Over frequentie-krommen van meteorologische grootheden.*"

1. De toepassing der waarschijnlijkheidsrekening op de uitkomsten van meteorologische onderzoekingen is tot dusverre eene meer beperkte geweest dan het wisselvallig karakter der gegevens schijnt te rechtvaardigen. Het is niet moeilijk de reden hiervan aan te wijzen; bijna alle toepassingen der foutenleer op natuur- en sterrenkundige problemen vinden hare aanleiding in den wensch tot het bepalen eener grootheid met de grootst mogelijke nauwkeurigheid; de overblijvende onzekerheid levert eene kritiek der aangewende methoden en leidt tot verscherping van het experiment, waardoor de verschillen van waarneming en gemiddelde tot minimale worden teruggebracht. Alle deze redenen voor toepassing der foutenleer verliezen voor de meteorologie hare beteekenis; voor verreweg de meeste meteorologische elementen en klimatologische gebieden is het niet mogelijk binnen redelijken tijd gemiddelde waarden te berekenen met een aan matige eischen voldoenden graad van nauwkeurigheid en, waar dit mogelijk is (b.v. voor tropische stations) zou eene vermeerdering der nauwkeurigheid weinig voordeel opleveren, daar het niet mogelijk is de afwijkingen kleiner te maken door verscherping der waarneming. Bovendien is de kennis van de meest waarschijnlijke waarde van weinig belang daar de frequentie-krommen in 't algemeen zeer vlak zijn en men bezwaarlijk het begrip van fouten kan hechten aan de afwijkingen, die, veel meer dan de absolute waarden, kenmerkend zijn voor klimatologische toestanden.

Meteorologische constanten in den waren zin van het woord, op wier bepaling de methode en terminologie der foutenleer direct van toepassing is, zijn bijna uitsluitend de FOURIER'sche constanten, die men verkrijgt bij de studie van periodieke verschijnselen, als dagelijksche en jaarlijksche variatie, en op deze is het zeker wenschelijk de kritiek der foutenleer in ruimere mate toe te passen dan tot heden gebruikelijk was. De theorie der fouten in het platte vlak kan hier terstond, en met voordeel voor een juist begrip omtrent de waarde der verkregen resultaten, aanwending vinden.

Behoudens deze uitzondering ligt derhalve eene toepassing der waarschijnlijkheidsrekening op meteorologische waarnemingen niet voor de hand en levert, voor de weinige reeksen waarvoor zij is geschied, weinig voordeel op wanneer men zich bij de bewerking uitsluitend stelt op het standpunt der foutenleer.

Indien men echter dit standpunt laat varen en den weg volgt, die in de laatste jaren door de sociologische en biologische weten-

schappen is ingeslagen, verkrijgt de zaak een ander aanzien; ook voor deze vakken is meestal niet zoozeer de bepaling der gemiddelde waarde hoofdzaak als wel het voorkomen der afwijkingen of beter gezegd, het verloop der frequentie-krommen.

Maandgemiddelden, b.v. van den barometerstand, kunnen dezelfde zijn voor Januari en Juli wat absolute waarde betreft, maar met zekerheid kan men van te voren verwachten, dat de frequentie-krommen voor deze maanden een geheel verschillend karakter zullen dragen. Evenzeer is het bijna zeker dat, voor plaatsen gelegen op verschillende breedten of verschillend gelegen ten opzichte der groote depressiebanen, de frequentie-krommen een aanmerkelijk onderscheid zullen vertoonen.

De constanten, die in de analytische uitdrukkingen voor deze krommen optreden, kunnen dan worden beschouwd als evenzoovele karakteristieke kenmerken van klimaatsverschillen en, daar men in de meteorologie over een grooter aantal gegevens kan beschikken dan in andere vakken, en dus een uitvoeriger detail-studie mogelijk is, schijnt het niet onwaarschijnlijk dat een nader onderzoek der verschillende soorten van frequentie-krommen, ook daar waar de vorm van het onderzoek, wegens het verschil in materieel, moet afwijken van den in de foutenleer gebruikelijken, ook, omgekeerd, aan de laatste zal ten goede komen.

Daar het onderwerp, aldus opgevat, als algemeene in de meteorologie in te voeren methode, van te grooten omvang is om hier uitvoerig te worden behandeld, zullen slechts de hoofdpunten der behandeling worden aangegeven en door enkele voorbeelden worden toegelicht.

De voornaamste vraagpunten zijn:

a. In hoeverre maandgemiddelden de gewone waarschijnlijkheidswet volgen.

b. Welke de vorm is der frequentie-kromme gevormd uit daggemiddelden of waarnemingen verricht op enkele uren per dag, voor zooverre deze als symmetrisch kunnen worden beschouwd.

c. Een onderzoek naar de scheefte dezer krommen.

In deze mededeeling zal alleen het eerste dezer drie vraagpunten worden behandeld.

2. De maandgemiddelden waarvan gebruik gemaakt is zijn:

1°. die van den barometerstand te Helder, berekend voor het 60-jarig tijdvak Augustus 1843 tot Juli 1902, te zamen 720 gegevens.

2°. maandgemiddelden van den barometerstand te Batavia voor het 37-jarig tijdvak 1866—1902, te zamen 444 gegevens.

3°. temperatuurgemiddelden voor geheel Frankrijk, berekend over het 50-jarig tijdvak 1851—1900, te zamen 600 gegevens.

De gemiddelden voor Helder zijn grootendeels ontnomen aan een journaal gehouden door den Heer VAN DER STERR en, waar dit eindigt (1873) aan de jaarboeken van het Kon. Ned. Met. Instituut.

Een thans nog te Helder aanwezige standaardbarometer van NEWMAN, waarvan bekend is dat hij reeds in 1851 daar aanwezig was, vertoont, volgens recente vergelijkingen, geen noemenswaardige afwijkingen van den werkelijken stand, zoodat mag aangenomen worden, dat ook in de waarnemingen van den stationsbarometer aldaar geen groote fouten voorkomen en de schommelingen, waarom het hier is te doen, met eene voor dit doel voldoende juistheid worden weergegeven.

De maandgemiddelden voor Batavia zijn ontleend aan de door het Kon. Magn. en Meteor. Observ. aldaar gepubliceerde jaarboeken; die voor de luchttemperatuur in Frankrijk zijn ontleend aan ANGOT's „*Études sur le climat de la France, Température,*" gepubliceerd in de Ann. du Bureau Central Météor. de France, Année, 1900, I. Mémoires Paris, 1902, p. 34—118.

In Tabel I is een overzicht gegeven van de uitkomsten der berekening voor Helder; de beteekenis der daarin opgenomen grootheden is, als door ε de afwijking wordt verstaan van de individueele gegevens van het totaalgemiddelde en door n het aantal gegevens:

$$M = \sqrt{\frac{|\varepsilon^2|}{n-1}}, \text{ middelbare afwijking.}$$

$$\vartheta = \frac{|\varepsilon|}{n}, \text{ gemiddelde afwijking.}$$

$$h = \frac{1}{M\sqrt{2}}, \text{ factor van bestendigheid.}$$

$$h' = \frac{1}{\vartheta\sqrt{\pi}}, \text{ idem.}$$

A = aantal jaren noodig om, in de totaal gemiddelden, eene waarschijnlijke onzekerheid van $\pm$ 0.1 mM. in den barometerstand en van $\pm$ 0.1 C. in de luchttemperatuur te laten bestaan. Deze grootheid, berekend uit de formule:

$$\sqrt{A} = \frac{0.6745\, M.}{0.1}$$

is gegeven in de plaats van de waarschijnlijke onzekerheid van het resultaat ten einde te doen uitkomen hoe moeilijk, zoo niet onmogelijk, het is om in hooge breedten met eene eenigszins bruikbare juistheid normaalwaarden van meteorologische elementen vast te stellen.

De toepassing dezer formule is geoorloofd omdat maandgemiddelden voor een zelfde maand, voor zooverre onze tegenwoordige kennis reikt, als onderling onafhankelijk mogen worden beschouwd, in tegenstelling met daggemiddelden, die dit zeker niet zijn.

De grootheid h' moet, als de afwijkingen de normale wet:

$$\frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2x^2} dx \qquad (1)$$

volgen, gelijk zijn aan h; het criterium voor het gelden dezer wet, aangeprezen door CORNU [1]), gelegen in de berekening van het getal π uit de formule:

$$\pi = \frac{2\,M^2}{\vartheta^2} \qquad (2)$$

is hiermede gelijkwaardig, daar deze uitdrukking alleen juist is als $h = h'$.

De grootheden M en h kunnen worden beschouwd als eene maat van resp. de veranderlijkheid en bestendigheid van het klimaat van jaar tot jaar, voor zooverre dit wordt beheerscht door de schommelingen van de luchtdrukking.

TABEL I. Maandgemiddelden, Barometerstand, Helder.

	M	ϑ	h	h'	A	π
Januari........	5.01 mM.	4.04 mM.	0.141	0.140	1149	3.083
Februari......	4.85	3.82	0.146	0.148	1071	3.222
Maart.........	4.21	3.45	0.168	0.164	805	2.971
April..........	3.36	2.74	0.211	0.206	514	3.007
Mei	2.34	1.91	0.302	0 296	250	3.022
Juni...........	2.22	1.76	0.318	0.321	225	3.190
Juli	2.09	1.65	0.339	0.343	198	3.212
Augustus	2.12	1.69	0.334	0.334	206	3.158
September	3.01	2.45	0.235	0.230	411	3.079
October	3.35	2.62	0.211	0.215	510	3.262
November......	3.74	3.02	0.189	0.187	637	3.063
December......	4.99	4.00	0.142	0.141	1132	3.106
Gemiddeld						3.198

[1]) Ann. de l'Observ. de Paris. XIII, 1876

Naar analogie van de seculaire variatie der aardmagnetische elementen zou men ook deze veranderlijkheid met den naam van seculaire variabiliteit kunnen bestempelen.

Neemt men deze beide criteria als juist aan, dan blijkt uit Tabel I, dat er alle reden bestaat om aan te nemen, dat de afwijkingen bij Helder inderdaad de normale wet volgen; de gemiddelde berekende waarde voor π wijkt niet meer dan 1.8 % van de juiste af.

Eene sterke tegenstelling tegenover het van jaar tot jaar zeer veranderlijke klimaat van Helder vertoont dat van Batavia, voor zooverre ook hier de veranderlijkheid der luchtdrukking als maatstaf mag gelden.

Reeds uit een tiental jaren in den Oost-moesson, en uit een twintigtal jaren in den West-moesson kan de totaalgemiddelde van den barometerstand met eene onzekerheid van ± 0.1 m.M. worden berekend, en voor den drogen tijd is de voorhanden reeks van 37 jaren voldoende om de dubbele zekerheid te verkrijgen.

Het antwoord op de vraag, in hoeverre de afwijkingen de normale wet volgen moet echter voor deze plaats minder bevredigend luiden dan voor Helder: betrekkelijk aanmerkelijke verschillen doen zich hier voor in de beide waarden van den bestendigheidsfactor en deze

TABEL II. Maandgemiddelden, Barometerstand, Batavia.

	M	ϑ	h	h'	A	π
Januari	0.84 mM.	0.71 mM.	0.845	0.792	32	2.759
Februari	0.75	0.62	0.938	0.917	26	3.004
Maart	0.63	0.52	1.115	1.085	18	2.974
April	0.42	0.36	1.701	1.581	8	2.715
Mei	0.44	0.32	1.603	1.751	9	3.752
Juni	0.40	0.28	1.779	1.990	7	3.931
Juli	0.44	0.34	1.604	1.610	9	3.282
Augustus	0.47	0.33	1.492	1.689	10	4.028
September	0.44	0.35	1.598	1.606	9	3.173
October	0.51	0.41	1.375	1.370	12	3.118
November	0.65	0.53	1.088	1.063	19	2.999
December	0.61	0.49	1.166	1.155	17	3.086
Gemiddeld						3.235

verschillen vertoonen een systematisch verloop. De berekende waarden van het getal π zijn van Mei tot Augustus alle te groot, in de overige maanden alle te klein. Wel wijkt de totaalgemiddelde waarde, 3.235, slechts 3 % van de juiste waarde af; maar deze afwijking bedraagt voor de vijf droge maanden + 15.7 % en voor de zeven natte maanden — 6.5 %.

De veranderlijkheid van jaar tot jaar mag dus hier niet, als bij Helder, als eene zuivere toevalsgrootheid worden beschouwd, tenzij eene andere, minder eenvoudige (en daarbij met de moessons veranderlijke) wet dan de z. g. normale worde aangenomen, 't geen mogelijk zou zijn indien de luchtdrukking afhankelijk ware, en op met het jaargetijde verschillende wijze, van een anderen factor, b.v. de temperatuur, wier veranderingen de normale wet volgen.

Een dergelijk systematisch met het jaargetijde veranderlijk verschil in de berekende en juiste waarde van π is in de resultaten der berekening voor de luchttemperatuur in Frankrijk niet te bespeuren. De totaalgemiddelde komt zelfs tot op 0.13 % overeen met de werkelijke waarde.

TABEL III. Maandgemiddelden, Temperatuur, Frankrijk.

	M	ϑ	h	h'	A	π
	°	°				
Januari........	2.07 C.	1 73 C.	0.341	0.326	195	2.869
Februari.......	2.03	1.70	0.356	0.332	188	2.855
Maart	1.59	1.25	0.446	0.452	115	3.230
April	1.20	0.92	0.588	0.616	66	3.444
Mei	1.32	1.07	0.536	0.529	79	3.067
Juni......	1.14	0.91	0.629	0.623	59	3.150
Juli	1.29	1.00	0.548	0.565	76	3.347
Augustus	1.08	0.88	0.653	0.641	53	3.029
September	1.19	0.94	0.594	0.600	64	3.205
October........	1.25	1.02	0.565	0.551	71	2.991
November.. ..	1 50	1.22	0.472	0.464	102	3.043
December......	2.41	1.84	0.294	0.306	264	3.418
Gemiddeld						3.137

In zijne boven aangehaalde verhandeling spreekt Angot de mee-

ning uit, dat in de afwijkingen geen systematisch onderscheid voor de verschillende maanden merkbaar zoude zijn en, op grond hiervan, onderwerpt hij alle 600 afwijkingen, te zamen genomen, aan den toets der foutenwet.

De aanmerkelijke verschillen, die er bestaan tusschen de berekende waarden van den bestendigheidsfactor, toonen echter aan dat deze meening niet door de feiten gewettigd wordt en dat, indien toch eene bevredigende overeenstemming tusschen theorie en waarneming kan worden geconstateerd, dit noodzakelijk alleen hieraan te wijten moet zijn, dat de waarschijnlijkheid van het voorkomen van afwijkingen tusschen bepaalde grenzen in te weinig decimalen is uitgedrukt om de systematische verschillen, die er voor deze reeks moeten bestaan, zoo goed als voor die van Helder en Batavia, tot uitdrukking te doen komen. Evenmin mag, op grond eener bevredigende overeenkomst van het aldus berekend en waargenomen aantal afwijkingen, begrepen tusschen bepaalde grenzen, de gevolgtrekking worden getrokken, dat de gemiddelde waarde ook tevens de waarschijnlijkste is. Bij de toepassing toch van dit criterium wordt, zoowel als bij de berekening van h' en π, eene eventueele scheefte der frequentie-kromme buiten beschouwing gelaten, omdat door beschouwing der afwijkingen onafhankelijk van haar teeken, stilzwijgend symmetrie ten opzichte van de ordinaat van het zwaartepunt der figuur wordt aangenomen.

Daar het aantal jaren, door deze reeksen van waarnemingen omvat, nog veel te gering is om voor elke maand afzonderlijk eene frequentie-kromme te kunnen vormen, is het evenwel wenschelijk om, evenals Angot dit heeft gedaan, alle afwijkingen te zamen te vatten, maar zich daarbij de vraag te stellen, welken vorm de wet der afwijkingen moet aannemen voor het geval dat deze bestaan uit groepen, die wel ieder voor zich de normale wet volgen, maar elk met verschillende constanten. Zelfs dan zijn de gegevens nog onvoldoende om een geringe scheefte met zekerheid in de frequentie-lijn te kunnen constateeren, zoodat alleen de symmetrische vorm kan worden gezocht.

3. Indien, als in het hier beschouwde geval, de verschillende groepen met gelijke frequentie optreden, is het niet moeilijk aan te geven in welke opzichten zulk eene uit vele elementen samengestelde kromme van de enkelvoudige, normale moet afwijken. De groepen met groote waarden van den bestendigheidsfactor toch zullen het aantal der kleine afwijkingen opdrijven boven het aantal overeenkomende met een gemiddelden factor en weinig bijdragen tot de groote afwijkingen, terwijl de vlakke krommen met kleine waarden

van h, omgekeerd, een groot aantal groote afwijkingen zullen veroorzaken; de afwijkingen van gemiddelde grootte zullen dan in geringer aantal moeten voorkomen dan de berekening volgens de normale foutenwet aangeeft: er zullen dus minstens vier snijpunten van de beide krommen, samengestelde en normale, zijn aan te wijzen.

In zijne verhandeling „over de wet van de fouten van waarnemingen" heeft SCHOLS [1]) de aandacht gevestigd op het feit, dat men verschillen van dezen aard bijna overal aantreft, waar een eenigszins uitgebreide reeks van fouten vergeleken wordt met hetgeen de exponentieele wet zou vorderen; hierin toonde hij tevens aan, dat deze verschillen niet konden worden verklaard door verwaarloozing van termen in BESSEL's reeksontwikkeling en gaf als zijne meening te kennen, dat hun oorsprong moest worden gezocht in bijeenvoeging van waarnemingen van verschillende nauwkeurigheid. Bij de door SCHOLS bedoelde waarnemingen zal het wel steeds niet mogelijk blijken de verschillende graden van nauwkeurigheid der groepen en evenmin de relatieve sub-frequenties, waarmede zij optreden, te bepalen; voor reeksen van maandgemiddelden echter, als de hier behandelde, zijn de nauwkeurigheidsfactoren bij benadering bekend, de subfrequenties der groepen zijn allen dezelfde en, rangschikt men de groepen naar opklimmende waarden van den zekerheidsfactor, dan blijkt dat de verandering van dezen factor als vloeiend kan worden beschouwd. Hierdoor wordt eene benaderende oplossing van het probleem in eindigen vorm mogelijk. Om hiertoe te geraken hebben wij h als een veranderlijke, z, te beschouwen en de vraag te stellen welken vorm de resulteerende kromme zal aannemen indien men zich haar oppervlak ontstaan denkt uit de samenvoeging van eene reeks van elementaire oppervlakken:

$$C\int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2x^2}\,dx \quad \dots\dots\dots \quad (3)$$

als z op continue wijze verandert van h tot H. Indien de subfrequentie van deze elementen ook als eene functie van z wordt beschouwd ('t geen b.v. het geval is bij den wind) dan moet (3) gelijk gesteld worden aan $\varphi(z)\,dz$, welke functie nader bepaald wordt door de voorwaarde:

$$\int_h^H \varphi(z)\,dz = 1 \quad \dots\dots\dots \quad (4)$$

---

[1]) Versl. Wis. Nat. Afd. K. Akad. Wet. I. 1893 (p. 194—202).

De constante C wordt bepaald door de uitdrukking:

$$C = \frac{z\varphi(z)dz}{\sqrt{\pi}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Kan, als in dit geval,

$$\varphi(z) = c$$

gesteld worden, dan wordt:

$$c = \frac{1}{H-h} \quad , \quad C = \frac{2dz}{(H-h)\sqrt{\pi}},$$

de resulteerende waarschijnlijkheid eener afwijking gelegen tusschen x en $x + dx$ wordt:

$$\frac{dx}{(H-h)\sqrt{\pi}} \int_h^H z\, e^{-z^2x^2}\, d\, z$$

en de vergelijking der gezochte frequentie-kromme:

$$y = \frac{1}{2(H-h)\sqrt{\ }} \left[\frac{e^{-h^2x^2} - e^{-H^2x^2}}{x^2}\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Aan deze uitdrukking kan door ontwikkeling de vorm:

$$y = \frac{H+h}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{H^2+h^2}{2}x^2} \left[1 + \frac{(H^2-h^2)^2}{2^2 \,.\, 3\,!} x^4 + \frac{(H^2-h^2)^4}{2^4 \,.\, 5\,!} x^8 \ldots\right] . \quad (7)$$

worden gegeven. Indien men de notatie aanneemt:

$$\mu_n = 2 \int_0^\infty x^n y\, dx$$

dan vindt men, met behulp van:

$$2 \int_0^\infty \tau^n\, e^{-\tau^2}\, d\tau = \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

en

$$\int_0^\infty \frac{e^{-pz} - e^{-qz}}{z}\, dz = \log \frac{q}{p},$$

gemakkelijk voor de momenten van verschillende orde ten opzichte van de maximum-ordinaat:

$$\mu_0 = 1 \quad , \quad \mu_2 = M^2 = \frac{1}{2Hh}$$

$$\mu_1 = \vartheta = \frac{1}{(H-h)\sqrt{\pi}} \log \frac{H}{h} \quad , \quad \mu_3 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{H+h}{H^2h^2} \quad . \quad . \quad (8)$$

Uit eene reeks van afwijkingen die de wet (6) volgen, kunnen dus de beide kenmerkende constanten, H en h, worden berekend door middel van de momenten der 2[de] en 3[de] orde; zij worden gevonden door berekening van de beide wortels der vergelijking!

$$X^2 - p X + q = 0$$

waarin

$$p = \frac{\mu_3 \sqrt{\pi}}{2\mu_2^{\,2}}, \quad q = \frac{1}{2\mu_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Indien men eene dergelijke reeks aan den toets der normale wet (1) had onderworpen, zou men voor de vergelijking der frequentie kromme gevonden hebben:

$$y = \sqrt{\frac{Hh}{\pi}} e^{-Hhx^2}$$

of

$$y = \sqrt{\frac{Hh}{\pi}} e^{-\frac{H^2+h^2}{2} x^2} \left[1 + \frac{(H-h)^2}{2.1\,!} x^2 + \frac{(H-h)^4}{2^2\,2\,!} x^4 \, . \, . \right] . \quad (10)$$

Eene vergelijking van deze uitdrukking met (7) toont terstond aan, dat men op deze wijze van de kleine afwijkingen een te groot aantal zou vinden, daar de modulus der afwijking nul, berekend uit (10) nl.:

$$\sqrt{\frac{Hh}{\pi}},$$

altijd kleiner is dan die volgend uit (7) n.l.:

$$\frac{H+h}{2\sqrt{\pi}}$$

De vier snijpunten der beide krommen vindt men door gelijkstelling der uitdrukkingen (7) en (10); indien de ontwikkeling bij z^4 kan worden afgebroken, worden zij bepaald door de wortels der vergelijking:

$$p X^4 - q X^2 + s = 0 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

waarin

$$p = \frac{(H+1)^3}{6} - \sqrt{Hh}\,(H-h)^2 \quad , \quad q = 4 \sqrt{Hh}$$

$$s = \frac{4\,(\sqrt{H} - \sqrt{h})^2}{(H-h)^2}.$$

Met behulp van den vorm (8) voor ϑ en μ_2 kan worden aangetoond dat, indien eene reeks van getallen de wet (6) volgt, de berekening van het getal π altijd iets te hoog moet uitvallen:

$$\frac{2\mu_2}{\vartheta^2} = \pi \frac{(H-h^2)}{Hh} \left(log \frac{H}{h} \right)^{-2}$$

Stellende:

$$H + h = p\,,\quad H - h = q\,,$$

vindt men:

$$log\,\frac{H}{h} = 2\,\frac{q}{p}\left(1 + \frac{1}{3}\,\frac{q^2}{p^2} + \frac{1}{5}\,\frac{q^4}{p^4} + \ldots\right)$$

$$\frac{2\mu_2}{\vartheta^2} = \pi\,\frac{1 + \frac{q^2}{p^2} + \frac{q^4}{p^4} + \ldots}{\left(1 + \frac{1}{3}\,\frac{q^2}{p^2} + \frac{1}{5}\,\frac{q^4}{p^4} + \ldots\right)^2} > \pi \quad \ldots \quad (12)$$

4. Bij de volgende toepassingen dezer beschouwingen op de afwijkingen, voor alle maanden te zamen genomen, zijn alle frequenties op eene som van 1000 berekend; onder exp.wet wordt verstaan de enkelvoudige, normale wet (1).

TABEL IV. Barometer, Helder.

Afw. mM.	Waarg.	Exp. W	Versch.	Afw. mM.	Waarg.	Exp. W.	Versch.
0.00—0.45	104	100	+ 4	5.95—6.45	21	25	— 4
0.45—0.95	129	108	+21	6.45—6.95	17	19	— 2
0.95—1.45	121	106	+15	6.95—7.45	14	15	— 1
1.45—1.95	101	100	+ 1	7.45—7.95	7	11	— 4
1.95—2.45	97	92	+ 5	7.95—8.45	18	8	+10
2.45—2.95	86	84	+ 2	8.45—8.95	8	6	+ 2
2.95—3.45	68	75	— 7	8.95—9.45	10	4	+ 6
3.45—3.95	50	65	—15	9.45—9.95	7	3	+ 4
3.95—4.45	43	56	—13	9.95—10.45	2	2	0
4.45—4.95	38	47	— 9	10.45—10.95	1	1	0
4.95—5 45	31	39	— 8	10.95—11.45	0	0	0
5.45—5.95	25	32	— 7	11.45—11.95	2	2	0

$$\mu_1 = 2.769\,,\ \mu_2 = 12.867\,,\ \mu_3 = 77.427\,,$$

$$h\,(Exp.W) = \frac{1}{\sqrt{2\mu_2}} = \sqrt{Hh} = 0.1971,$$

π, berekend volgens form. (2), $= 1.069 \times 3.142$.

Snijpunten waargen. ongeveer bij afw. 2.95 en 7.95,

$$H = 0.2712\,,\ h = 0.1433 \text{ (form. 9.)}$$

π, berekend volgens form. (12), $= 1.044 \times 3.142$.

Snijpunten berekend volgens form. (11): bij afw. 2.60 en 9.19. De sommen der verschillen tusschen de waargenomen en volgens de exp. wet berekende frequenties tusschen de grenzen der waargenomen snijpunten bedragen +48, —70 en +22.

Ten einde ook deze grootheden te kunnen vergelijken met de uitkomsten der theorie, heeft men de form. (6) tusschen de grenzen, afgeleid uit form. (11) te integreeren. Voor de grenzen $x = a$ en $x = 0$ vindt men de frequentie:

$$\frac{1}{a(H-h)\sqrt{\pi}}\left[e^{-\alpha^2 H^2} - e^{-\alpha^2 h^2}\right] + \frac{2}{(H-h)\sqrt{\pi}}\left[H\int_0^{\alpha H} e^{-\tau^2}d\tau - h\int_0^{\alpha h} e^{-\tau^2}d\tau\right] \quad (13)$$

Met behulp van deze formule vindt men voor de berekende grenzen:

a	Form. (6)	Form, (10)	Versch.	
0—2.60	553	509	+44	+48
2.60—9.19	440	476	—36	—70
9.19—enz.	7	15	— 8	+22

Daar de ligging van het tweede snijpunt volgens de waarneming (7.95) en de theorie (9.19) niet onbelangrijk verschilt, is het natuurlijk dat alleen de sommen der positieve verschillen tusschen de grenzen nul en het eerste snijpunt (+48 en +44) goede overeenkomst vertoonen.

Over het algemeen kan worden geconstateerd, dat de seculaire veranderlijkheid van den barometerstand bij Helder zoo volkomen

TABEL V. Barometer, Batavia.

Afw. mM.	Waarg.	Exp. W.	Versch.	Afw. mM.	Waarg.	Exp. W.	Versch.
0.000—0.095	146	135	+11	0.995—1.095	34	25	+ 9
0.095—0.195	149	136	+13	1.095—1.195	7	18	—11
0.195—0.295	126	129	— 3	1.195—1.295	7	12	— 5
0.295—0.395	117	118	— 1	1.295—1.395	10	8	+ 2
0.395—0 495	101	104	— 3	1.395—1.495	5	5	0
0.495—0.595	95	89	+ 6	1.495 -1.595	7	3	+ 4
0.595--0.695	50	74	-24	1.595-1.695	2	2	0
0.695—0.795	52	59	— 7	1.695—1.795	2	1	+ 1
0.795—0.895	59	46	+13	1.795—1.895	0	1	— 1
0.895—0.995	29	35	— 6	1.895—enz.	2	0	— 2

de wet der toevallige afwijkingen volgt als uit het beperkt materiaal kan worden opgemaakt.

Eene mogelijke scheefte der kromme is, zooals reeds is opgemerkt, hierbij buiten beschouwing gelaten; zij kan echter slechts onbeduidend zijn, omdat onder de 720 afwijkingen er 364 positief en 356 negatief zijn.

Met veel minder zekerheid zou men voor de seculaire veranderlijkheid van den barometerstand te Batavia hetzelfde kunnen beweren: de verschillen van de waargenomen en volgens de exponenticele wet berekende frequenties vertoonen geen zoo systematisch karakter als bij Helder, zoodat van eene bepaling van de ligging der snijpunten geen sprake kan zijn, anders dan als resultaat der berekening.

$$\mu_1 = 0.4395, \ \mu_2 = 0.3156, \ \mu_3 = 0.2915.$$

$$h \text{ (Exp. W.)} = 1.2586, \ \pi \text{ (form. (2)} = 1.040 \times 3.142,$$

$$H = 1.989, \ h = 0.796.$$

$$\pi \text{ (form. 12))} = 1.0115 \times 3.142.$$

Snijpunten, berekend volgens form. (11) bij afw. 0.399 en 1.620. Voor de sommen der afwijkingen tusschen deze grenzen der snijpunten vindt men:

a	Form. (6)	Form. (10)	Versch.	Waarn.
0 — 0.399	559	522	+ 37	+ 17
0.399 — 1.620	431	474	— 43	— 19
1.620 — enz.	10	4	+ 6	+ 2

TABEL VI. Temperatuur, Frankrijk.

Afw. C°.	Waarg.	Exp. W.	Versch.	Afw. C°.	Waarg.	Exp. W.	Versch.
0.00—0.15	73	78	— 5	2.15-2.35	27	36	— 9
0.15—0.35	113	101	+12	2.35—2.55	18	29	—11
0.35—0.55	108	98	+10	2.55—2.75	8	24	—16
0.55—0.75	87	95	— 8	2.75—2.95	25	19	+ 6
0.75—0.95	100	88	+12	2.95—3.15	15	15	0
0.95—1.15	83	82	+ 1	3.15—3.35	12	11	+ 1
1.15—1.35	77	74	+ 3	3.35—3.55	8	9	— 1
1.35—1.55	60	66	— 6	3.55—3.75	12	6	+ 6
1.55—1.75	70	59	+11	3.75—3.95	5	5	0
1.75—1.95	58	50	+ 8	3.95—4.15	2	3	— 1
1.95—2.15	30	43	—13	4.15—enz.	9	9	0

Uit deze uitkomsten blijkt, dat de berekening van het getal π niet altijd een vertrouwbare maatstaf voor het al dan niet volgen der exp. wet mag genoemd worden. Uit eene reeks van getallen, samengesteld uit groepen als de barometerafwijkingen voor Batavia, waarvan boven is aangetoond dat zij noch de enkelvoudige, noch de samengestelde frequentie-wet volgen, is toch de berekening van het getal π tot op 1 % juist uitgevallen bij toepassing van de laatstgenoemde wet.

$$\mu_1 = 1.207,\ \mu_2 = 2.394,\ \mu_3 = 6.703.$$

$$h\,(\text{Exp. W.}) = 0.4570,\ \pi\,(\text{form. (2)}) = 1.046 \times 3.142,$$

$$H = 0.7627,\ h = 0.2739,$$

$$\pi\,(\text{form. 12}) = 0.140 \times 3.142.$$

Snijpunten, berekend volgens form. (11) bij afw. 1.09 en 4.87.

Voor de sommen der afwijkingen tusschen de grenzen der snijpunten vindt men:

a	Form. (6)	Form. (10)	Versch.	Waarn.
0 — 1.09	565	519	+ 46	+ 22
1.09 — 4.87	429	480	— 51	— 22

Voor alle drie reeksen komen dus, overeenkomstig de theorie, de kleine afwijkingen in grooter getale voor dan de enkelvoudige, exponentieele wet eischt, maar bij allen in mindere mate dan uit de form. (6) zou volgen.

De afwijkingen van den barometerstand te Helder voegen zich het best naar deze frequentie-wet en dus — voor elke maand — naar de normale; de frequentie kromme van de luchttemperatuur in Frankrijk vertoont nog een onregelmatig verloop, maar is, over 't algemeen niet in tegenspraak met de wet van form. (6); de seculaire variabiliteit van de luchtdrukking te Batavia volgt niet de wet van toevallige grootheden en vertoont eigenaardige bijzonderheden in verschillende seizoenen.

Scheikunde. — De Heer Franchimont biedt de volgende mededeeling aan omtrent een onderzoek door den Heer D. Mol reeds in 1903 ingesteld naar de *„esteranhydriden van tweebasische zuren."*

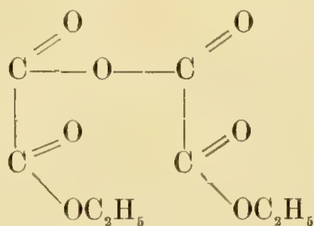
(Medeaangeboden door den Heer P. van Romburgh).

Van de anhydriden der organische tweebasische zuren is nog zeer weinig bekend; alleen de inwendige anhydriden, welke zich slechts in die gevallen kunnen vormen, wanneer de stand der beide carboxylgroepen in het molecuul eene daarvoor gunstige genoemd wordt

zijn onderzocht. Toch mag men, in sommige gevallen althans, ook andere verwachten, gevormd op dezelfde wijze als die der éénbasische zuren nl. door de samenwerking van twee moleculen, in plaats van de beide functies van 't zelfde molecuul. Eveneens mag men verwachten dat, wanneer het tweebasische zuur, bv. door een der zuurfuncties in ester of zout te veranderen, in een éénbasisch is overgegaan dit althans een anhydride zal geven op dezelfde wijze als andere éénbasische zuren.

Enkele gemengde anhydriden van deze soort, die tevens ester zijn, kent men bv. het aethyloxalylchloride, maar de eenvoudige anhydriden niet. Nu is een der voornaamste vormingswijzen der eenvoudige anhydriden wel die, welke door Gerhardt in 1853 reeds is aangewend, nl. de werking van zuurchloriden (gemengde anhydriden) op zouten. Het is deze methode die bij de toepassing, op het oxaalzuur althans, dadelijk het gewenschte product heeft opgeleverd.

De Heer Mol liet het aethyloxalylchloride met de noodige voorzorgen werken op het kaliumzout van den zuren oxaalzuren aethylester onder aether en verkreeg eene kleurlooze vloeistof die onder een druk beneden één millimeter bij 85°—95° distilleerde, bij afkoeling vast werd en dan smolt bij 4° C. De resultaten der elementairanalyse en der molecuulgewichtsbepaling komen overeen met hetgeen vereischt wordt door het gezochte esteranhydride



aethyloxaalanhydride.

evenals de ontleding door water. Bij verhitting onder gewonen druk wordt het onder gasontwikkeling ontleed.

Nog eenvoudiger kreeg de Heer Mol deze stof door phosphoroxychloride op een overmaat van kaliumaethyloxalaat te laten werken. Het onderzoek wordt door hem met andere tweebasische zuren voortgezet.

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH, biedt namens Dr. L. VAN ITALLIE, eene mededeeling aan over: *„Thalictrum aquilegifolium, een cyaanwaterstof-leverende plant”.*

(Mede aangeboden door den Heer A. P. N. FRANCHIMONT.)

De mededeelingen van GUIGNARD (Compt. rend. de l'Acad. des Sciences du 24 Juillet 1905) omtrent het voorkomen van een cyaanwaterstof-leverend glycoside in de bladeren van Sambucus nigra L. en andere vlier-soorten hebben mij aanleiding gegeven reeds vroeger in gelijke richting gedane onderzoekingen te vervolgen. Ik heb daarbij de waarnemingen van GUIGNARD in allen deele kunnen bevestigen, al zijn de door mij gevonden cijfers voor het HCN-gehalte ook geringer dan die door G. worden opgegeven. Een verklaring voor dit feit is waarschijnlijk te zoeken, daarin, dat ik de vlierbladen eerst in het begin van September onderzocht, terwijl G's proeven in Juni plaats vonden.

Ik verkreeg dan uit 100 gram versche bladen van Sambucus nigra 8,3 mG. HCN.
100 gram versche bladen van Sambucus nigra var. laciniata 7,7 mG. HCN.
100 gram versche bladen van Sambucus Ebulus geen HCN.

Betrekkelijk rijk aan cyaanwaterstof-leverende stof bleek echter de sierplant Thalictrum aquilegifolium (die in de omstreken van Nijmegen verwilderd schijnt voor te komen) te zijn. Worden de bladeren van deze Ranunculacee gekneusd en met water bij 30°—36° gedurende 12 uur gedigereerd dan wordt na distillatie een blauwzuurhoudend distillaat verkregen.

Het distillaat van 100 gram versche bladen op 11 Sept. in den plantentuin van 's Rijksveeartsenijschool verzameld, leverde 248,8 mG. AgCN = 50,2 mG. HCN = 0,05 pCt. Een maatanalytische proef, die 53 mG. HCN opleverde, bevestigde deze uitkomst.

Een derde proef verricht met bladen, die mij welwillend uit den Groningschen hortus waren toegezonden, gaf tot uitkomst een gehalte van 0,06 pCt. HCN in het distillaat uit een gelijke hoeveelheid bladeren verkregen.

Uit den wortel der plant kon ik geen, uit den stengel slechts weinig HCN verkrijgen. 142 gram versche stengel leverde slechts 4,4 mG. HCN.

De bladeren van Thalictrum aquilegifolium zijn dus betrekkelijk rijk aan HCN-leverende stof.

Uit Thalictrum flavum, Thalictrum minus en Thalictrum glaucum kon geen HCN-houdend distillaat worden verkregen.

Het blauwzuur kon niet in vrijen toestand in de bladeren worden aangetoond. Werden n.l. versche bladen in warmen alkohol gedompeld, dan kon in den afgedistilleerden alkohol geen HCN worden aangetoond.

Het blauwzuur ontwikkelt zich bij de digestie en komt dus zeer waarschijnlijk vrij uit een glycoside door de werking van een aanwezig enzym.

Dit enzym is waarschijnlijk na verwant met emulsine. Ik heb het in onzuiveren toestand verkregen door de versche en gekneusde bladeren met water uit te trekken, het uittreksel te filtreeren en het filtraat met een ruime hoeveelheid alkohol te vermengen. Het zoo verkregen neerslag werd voorzichtig gedroogd en splitste zeer gemakkelijk amygdaline.

Het in Thalictrum aquilegifolium aanwezige glycoside is niet identisch met amygdaline, doch moet met de door DUNSTAN en HENRY (Proc. Royal Soc. LXXII, 482, 1903) uit Phaseolus lunatus afgescheiden phaseolunatine op éene lijn gesteld, zoo niet geïdentificeerd, worden.

In het blauwzuurhoudend distillaat kan n.l. geen benzaldehyde, doch wel aceton aangetoond worden. De aanwezigheid van dit lichaam bleek uit de iodoformreactie met ammonia en iodiumtinctuur en de oplosbaarheid van versch geprecipiteerd mercurioxyde in het distillaat.

Met de kleine hoeveelheid bladeren, die ik thans te mijner beschikking had, viel niet aan de afscheiding van het glycoside in zuiveren staat te denken. Ik stel mij voor dit in het volgende jaar te doen en dan ook de ontwikkeling van het glycoside in de plant te vervolgen.

Wel kan ik reeds meedeelen, dat dit glycoside in kouden alkohol niet of weinig oplosbaar is. Werden de bladen n.l. in de droogstoof bij 80° gedroogd, dan tot poeder gebracht en het poeder koud met alkohol uitgetrokken, dan kon uit het van alkohol bevrijde uittreksel door enzymwerking geen HCN en aceton worden ontwikkeld.

Werd het met alkohol geëxtraheerde poeder gedroogd en na menging met water in aanraking gebracht met het enzym dan konden HCN en aceton in het waterige distillaat rijkelijk aangetoond worden.

Utrecht, 25 September 1905.

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH biedt eene bijdrage aan: *„Over de inwerking van ammoniak en aminen op mierenzure esters van glycolen en glycerine."* II.

Nadat de inwerking van ammoniak en aminen op allylformiaat [1]) mij zulke goede resultaten gegeven had, heb ik ook andere mierenzure esters in den kring mijner onderzoekingen getrokken en in het volgende deel ik in 't kort de uitkomsten mede, verkregen met de formiaten van eenige meerwaardige alkoholen.

Laat men op het diformiaat van glycol ammoniakgas inwerken dan wordt dit aanvankelijk langzaam, maar na eenigen tijd inleiden, onder warmteontwikkeling, snel opgenomen. Distilleert men, als de inwerking is afgeloopen, de vloeistof, zoo gaat er bij het kookpunt van 't diformiaat (174°) niets over, maar stijgt de temperatuur dadelijk tot het kookpunt van het glycol en dan, geleidelijk, tot dat van het formamide. Eene geheele scheiding van beide stoffen, wier kookpunt slechts 20° ongeveer verschilt, gelukt met kleine hoeveelheden niet, zoodat, hoewel bewezen is, dat de reactie gemakkelijk en ook zoo goed als quantitatief verloopt, men zich formamide langs dezen weg wel niet zuiver kan verschaffen.

Eene hoeveelheid van 1 gram diformiaat gaf bij menging met 2 gram dipropylamine eene langzame stijging van 18° tot 42°. Ook nu bleek bij distillatie van de vloeistof het formiaat verdwenen en kon, zoowel bij 't kookpunt van 't glycol, als bij dat van dipropylformamide eene fractie verkregen worden.

Met benzylamine (1.8 gr.) gaf glycoldiformiaat (1 gr.) eene temperatuursverhooging van 18°—80°. 't Formiaat bleek bij distillatie verdwenen en na afdistilleeren van het glycol bleef benzylformamide, nagenoeg in de door de theorie verlangde hoeveelheid, zuiver achter.

Laat men op het diformiaat van propaandiol (1.2), dat ik mij bereidde door dit glycol met mierenzuur te verhitten, ammoniakgas inwerken dan neemt men analoge verschijnselen waar als bij 't glycoldiformiaat. Ook hier is, na de inwerking, de ester verdwenen en een mengsel van propaandiol met formamide ontstaan.

Door vermengen van dit diformiaat (7 gr.) met piperidine (10 gr.) steeg de temperatuur van 20°—120° en bij fractioneering bleek weer, dat de ester geheel was omgezet in propaandiol, terwijl het formylpiperidine, na een paar distillaties, in vrij zuiveren toestand afgescheiden kon worden. Waarschijnlijk door sporen van 't glycol, was het kookpunt iets te laag.

---

[1]) Verslag Verg. 24 Juni 1905.

Met benzylamine (7 gr.) gaf 't diformiaat van propaandiol (1.2) eene stijging van 20°—110°. Bij distillatie ging omstreeks 190° het gevormde glycol over. Het tot ± 250° (therm. in de vloeist.) verhitte residu werd bij bekoeling vast en was nagenoeg zuiver benzylformamide. Onder geringe ontleding laat 't zich bij ± 295° distilleeren. Het gedistilleerde product had een zwakken carbylaminachtigen reuk en smolt bij 59°. Door omkristalliseeren steeg het smeltpunt tot 61°.

Leidt men ammoniakgas in een mengsel van forminen van glycerine, zooals men dit bijv. verkrijgt door glycerine met mierenzuur te koken of met oxaalzuur te verhitten en dan in vacuo het vrije mierenzuur af te distilleeren, dan wordt 't onder sterke warmteontwikkeling opgenomen. Na uitdrijven van de overmaat van ammoniak verkrijgt men, bij distillatie in vacuo reeds een bijna zuiver formamide in uitstekende opbrengst.

Bij een mijner proeven werd bijv. 66 gram (bij verzeeping 65°/₀ mierenzuur gevend) formine met ammoniak verzadigd. Bij de eerste distillatie werd 22 gr. bij 0° en 17 gr. bij — 2° smeltend formamide afgescheiden, terwijl er 40 gr. glycerine in de kolf achterbleef. De opbrengst was dus zoo goed als theoretisch, zoodat deze methode aanbevolen kan worden voor snelle bereiding van formamide in groote hoeveelheden.

Op zuiver triformine [1]) is de inwerking van het ammoniak trager dan op bovenbedoeld mengsel.

Triformine van glycerine neemt onder sterke warmte-ontwikkeling gretig dimethylamine, dat er gasvormig ingeleid wordt, op en door distillatie in vacuo wordt met zeer goede opbrengst het bij 153° kokende dimethylformamide verkregen.

Piperidine geeft met triformine aanzienlijke stijging van temperatuur (van 20°—70°).

Dipropylamine vormt met triformine aanvankelijk twee lagen. Na eenig schudden wordt, onder warmte-ontwikkeling, (van 18°—77° steeg de temperatuur) de vloeistof homogeen en door distillatie in vacuo kon gemakkelijk het gevormde dipropylformamide met zeer goede opbrengst worden afgescheiden.

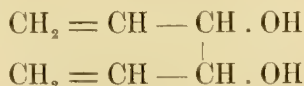
Met diisobutylamine geeft 't triformine eveneens twee lagen, die bij eenig schudden niet verdwijnen. Liet men de vloeistof een nacht staan, dan was ze homogeen geworden en gaf bij distillatie in vacuo het diisobutylformamide.

Ook mierenzure esters van onverzadigde glycolen schijnen gemak-

---

[1]) Over deze stof hoop ik binnenkort te berichten.

kelijk op aminen in te werken, althans de Heer W. VAN DORSSEN, die zich in het Utrechtsche Laboratorium met de studie van het 3.4-dihydroxy-1.5-hexadiëen



$$\begin{array}{l} CH_2 = CH - CH . OH \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 = CH - CH . OH \end{array}$$

bezighoudt, verkreeg door vermengen van 1 gram diformiaat van dit glycol met 1.3 gram benzylamine eene temperatuursverhooging van 18°—65° en kon, na afdistilleeren van 't glycol, gemakkelijk, bij 61° smeltend, benzylformamide afzonderen.

Mikrobiologie. — De Heer BEIJERINCK biedt eene mededeeling aan van den Heer N. L. SÖHNGEN: *„Over bacteriën, welke methaan als koolstofvoedsel en energiebron gebruiken."*

(Medeaangeboden door den Heer HOOGEWERFF.)

Het methaan, dat onophoudelijk in de wateren en den grond door het mikrobenleven wordt voortgebracht uit de celstof, en dat sedert het plantenleven op onze planeet mogelijk werd, in ontzaglijke hoeveelheden moet zijn gevormd, komt toch slechts in sporen in onze atmosfeer voor.

Tegen chemische invloeden is dit gas zoo bestendig, dat het verdwijnen langs scheikundigen weg zeer onwaarschijnlijk is.

Daar nu bij de oxydatie van methaan tot koolzuur en water, eene aanzienlijke hoeveelheid energie vrijkomt, zoo lag het voor de hand te onderzoeken, of zich organismen aan deze energiebron hadden aangepast.

In de eerste plaats werden groene planten onderzocht op het vermogen om dit gas in het licht te doen verdwijnen; daarvoor koos ik eenige waterplanten, waarmede ik meende de meeste kans tot slagen te hebben, aangezien de methaanvorming als anæroob proces, vooral in stilstaande wateren verloopt.

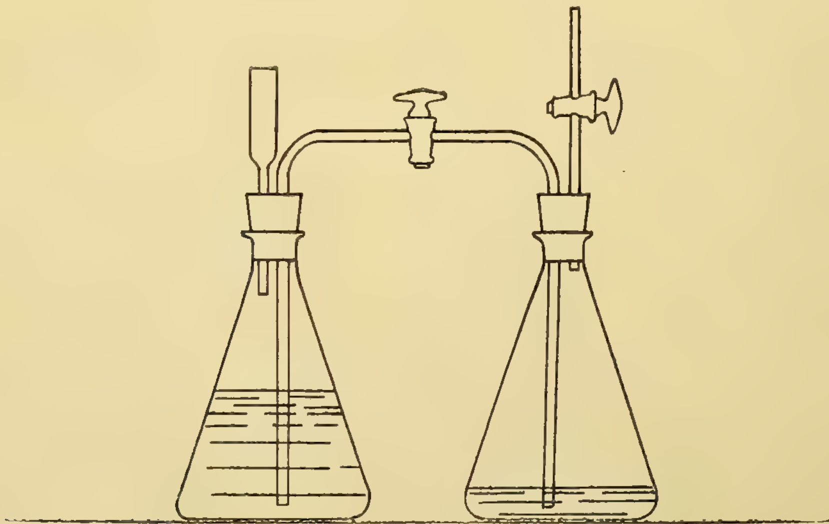
Inderdaad verkreeg ik een positief resultaat en wel met meerdere soorten zooals met Callitriche stagnalis, Potamogeton, Elodea canadensis, Batrachium, Hottonia palustris, Spirogyra. Zoo gaf b. v. een van de proeven met Hottona palustris in het licht het resultaat, dat deze plant in eene omgekeerde met water gevulde kolf gebracht, welke met den hals in een bak met water stond, en waarin 500 cc. methaan en 500 cc. zuurstof waren gebracht, van 7—21 Mei 1905, dus in veertien dagen alle methaan deed verdwijnen.

Ook in het donker werd met zekerheid methaanabsorptie waargenomen.

Evenwel was het tijdsverloop voorafgaande aan het merkbaar worden van dit proces bij verschillende proefnemingen met eenzelfde plantensoort zeer verschillend, maar was het eenmaal ingetreden, zoo verliep het steeds met groote snelheid. Toen mij nu bovendien bleek, dat door zorgvuldig afwasschen van de planten het intreden van de absorptie zeer werd vertraagd, terwijl te verwachten was, dat het daardoor juist bespoedigd zou worden indien de plant zelve het methaan absorbeerde, en vooral toen verder bleek, dat de absorptie eerst plaats had, wanneer een slijmige huid de vloeistof bedekte, werd het duidelijk, dat de oxydatie niet werd veroorzaakt door de groene plant, maar door mikroben, die met het plantenmateriaal waren aangevoerd.

Teneinde nu het proces nader te kunnen bestudeeren, werd een apparaat geconstrueerd, die mij in staat stelde de absorptie zoowel qualitatief als quantitatief te vervolgen.

Deze bestaat uit twee Erlenmeyer-kolven van ± 300 cc., beide voorzien van een dubbeldoorboorde caoutchoucstop, en verbonden door een tweemaal omgebogen glasbuis, die in beide kolven tot op den bodem reikt en in 't midden voorzien is van een glaskraan. De eene kolf, waarin de kultuur plaats heeft, draagt bovendien een buis met glaskraan, die voor het toelaten van het gasmengsel dient; op de andere kolf is een buisje met wattenprop aangebracht.



Met dezen apparaat wordt nu als volgt gewerkt: Voor de ruwkultuur

wordt de eerstgenoemde kolf geheel gevuld met de volgende kultuur-vloeistof:

Gedistilleerd water	100
$K^2 HPO^4$	0,05
$NH^4 Cl$	0,1
$Mg NH^4 PO^4$	0,05
$Ca SO^4$	0,01

en geïnfekteerd met tuingrond, rioolwater of grachtwater, waarvan de twee laatstgenoemde materialen den snelsten groei geven. Daarna wordt door de toelaatkraan een bekend gasmengsel van zuurstof en methaan ingevoerd door middel van een gasburet. De vloeistof wordt daardoor naar de tweede kolf geperst, en wanneer deze nu zoover gedaald is, dat nog een laag van ongever 1 cM. dikte in de eerste kolf is achter gebleven, sluit men de middenkraan en vervolgens de toevoerkraan.

Nu wordt gekultiveerd bij 30°—34° C. Na een tijdsverloop varieerend van 2—4 dagen neemt men op de vloeistof een huid waar, die spoedig in dikte toeneemt en dan duidelijk licht rose gekleurd is. Ook onder de huid begint zich dan in de aanvankelijk heldere vloeistof eene aanmerkelijke troebeling te vertoonen, veroorzaakt door mikroben, die zich voeden met de afgestorven bacteriën-lichamen van de bovendrijvende huid. Een groot aantal amoeben en monaden ontwikkelt zich in de vloeistof en in de huid blijkbaar ten koste der methaanbakteriën, daar geen andere stoffen als voedingsbron aanwezig zijn. In de tweede kolf komt op de vloeistof geen huid.

Overentingen in een gelijksoortige vloeistof slagen met groote gemakkelijkheid, en daardoor wordt, vooral wanneer grond als infektiemateriaal gebruikt is, de huidvorming versneld.

Analyseert men het gasmengsel nadat de proef bijv. een week heeft geduurd, zoo blijkt het methaan geheel of gedeeltelijk verdwenen te zijn terwijl eene belangrijke hoeveelheid koolzuur gevormd is.

De genoemde bacteriënhuid blijkt bij mikroskopisch onderzoek in hoofdzaak uit één enkele bacteriënsoort te bestaan en deze is gebleken ook inderdaad de mikrobe te zijn, welke het methaan doet verdwijnen. Het is een kort tamelijk dik staafje, onbeweeglijk in de slijmhuid, beweeglijk of onbeweeglijk op de plaatkultuur.

Door een slijmlaag zijn in de kulturen de verschillende bacteriën tot een vlies verbonden.

De lengte dezer bacterie, welke voorloopig *Bacillus methanicus* zal genoemd worden, bedraagt 4—5μ, de dikte 2—3μ.

Het is nog niet beslist of deze soort reeds elders onder andere

kultuurvoorwaarden is gevonden en beschreven, zonder dat daarbij de geschiktheid voor de voeding met methaan was opgemerkt.

Of er slechts eene methaanbacterie is of meerdere soorten, die dit zelfde vermogen bezitten, wordt aan een verder onderzoek onderworpen.

Het snelst verkrijgt men de methaanbacterie in reinkultuur door te kultiveeren op uitgewasschen agar voorzien van de noodige anorganische zouten, bij eene temperatuur van ± 30° C. in eene atmosfeer van een derde methaan en twee derde lucht, waarmede een exsiccator gevuld wordt, en waarin de kultuurplaten worden opgesteld.

Men verkrijgt door uitstrijken van een jonge huid uit de vloeistofkultuur op dien bodem reeds den tweeden dag reine koloniën, welke eene lichte troebeling vertoonen, door hun grootte dadelijk in 't oog springen en later zeer taai-slijmig en licht rose gekleurd worden.

Zulk eene kolonie vroegtijdig in het bovengenoemde apparaat geënt, geeft na eenige dagen weder een bacteriënhuid.

Daar het methaan de eenige koolstofbron is, welke aan de kultuur werd toegevoegd, moet het tegelijkertijd voor voedings- en energiebron dienen.

De hoeveelheid koolzuur in de kultuurkolf geeft een maat voor de hoeveelheid methaan, welke als energiebron heeft gediend.

De quantiteit methaan gebruikt als koolstofbron voor den opbouw der bacteriënlichamen, kan worden bepaald door de hoeveelheid gevormd koolzuur, uitgedrukt in cc., af te trekken van het volume verdwenen methaan.

Bij eene proefneming werd gevonden, nadat successievelijk aan de kultuur, die 102 cc. vloeistof bevatte, 225 cc. CH^4 en 320,7 cc. O^2 waren toegevoegd, na veertien dagen kultiveeren

78 cc. CO^2
geen CH^4
172 cc. O^2.

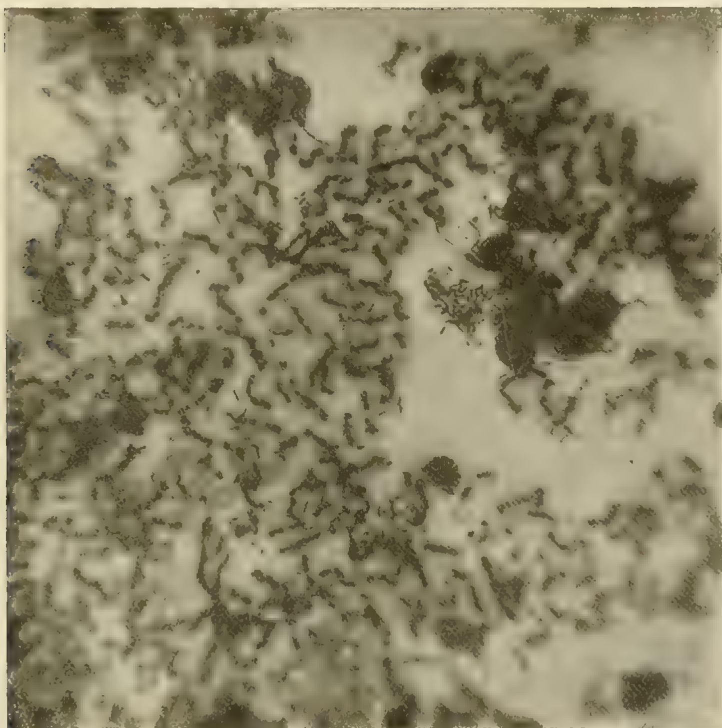
In de kultuurvloeistof waren opgelost 21 cc. koolzuur zoodat 126 cc. methaan voor den opbouw van de bacteriën-lichamen en 78 + 21 cc. CH^4 voor de ademhaling verbruikt waren, waarbij 148.7 cc. zuurstof zijn opgenomen.

Een tweede proefneming gaf het volgende resultaat:

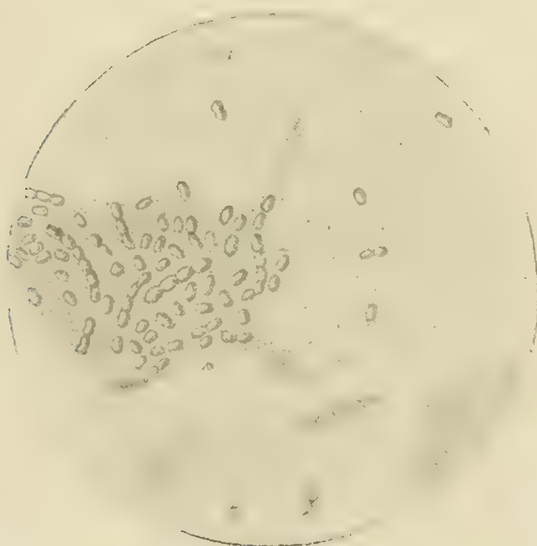
Successievelijk toegvoegd 200 cc. CH^4
331 cc. O^2.

De kultuur bevatte 108.5 cc. vloeistof.

Na 14 dagen bevatte het gas



Bacillus methanicus.
Ruwe huid op kuttuurvloeistof in methaan-zuurstof-atmosfeer.



Bacillus methanicus.
Reinkultuur op agar met zouten in methaan-zuurstof-atmosfeer.

72.8 cc. CO^2
39 cc. CH^4
138 cc. O^2.

In de kultuur-vloeistof waren opgelost 18 cc. koolzuur.

Hier waren dus 70.2 cc. CH^4 voor den opbouw der bacteriën-lichamen gebruikt terwijl 90.8 cc. CH^4 in CO^2 zijn omgezet.

Bovendien werden nog een paar oxydatie-proeven met permanganaat en zwavelzuur uitgevoerd, teneinde te bewijzen, dat zich eene groote hoeveelheid organisch materiaal in de kultuur-vloeistof had opgehoopt.

Zoo verbruikten 100 cc. van de in de eerste proefnemingen beschreven kultuurvloeistof:

Vóór de kultuur 0 cc. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO^4$.
Na de kultuur 48.3 „ „ „

Bij een tweede proef verbruikten 100 cc.

Vóór de kultuur 0 cc. $\frac{1}{10}$ norm. $KMnO^4$.
Na de kultuur 26.5 „ „ „

Zelfs deze ruwe wijze van bepaling geeft een overtuigend resultaat.

Men ziet uit het voorafgaande, dat het methaan als uitgangspunt dient voor eene betrekkelijk rijke mikrobenflora. Zelfs zijn, zooals boven reeds gezegd, vroegtijdig amoeben en monaden waar te nemen, welke leven van de door het methaan gevoede bacteriën.

Er kan niet aan getwijfeld worden, dat het methaan dien tengevolge van belang moet zijn voor den vischstand van de wateren, omdat genoemde mikrobenflora zonder twijfel een deel van het vischvoedsel uitmaakt.

Verdere onderzoekingen aangaande de methaan-bacteriën en de balans tusschen het verbruikte methaan en de hoeveelheid gevormd organisch materiaal worden uitgevoerd en zullen later worden meegedeeld.

„Ook H. Kaserer vermeldt het bestaan van bacteriën, die zich met methaan kunnen voeden, maar hij treedt niet in bijzonderheden. (Zeitschr. f. d. landwirthsch. Versuchswesen in Oesterreich, Bd. 8. pag. 789, 1905)."

Mikrobiologisch Laboratorium der Technische Hoogeschool te Delft.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan van den Heer Dr. Z. P. BOUMAN: *„Bijdrage tot de kennis van den tetraedralen complex."*

(Mede aangeboden door den Heer CARDINAAL).

§ 1. Wanneer voor een willekeurigen straal uit een tetraedralen complex P_i het snijpunt met het tetraëder-vlak $A_k A_l A_m$ voorstelt, dan is:

$$R p_2 p_5 + p_3 p_6 = 0,$$

waarin R de gegeven dubbelverhouding van den complex voorstelt en p_i $(i = 1 \,..\, 6)$ de PLÜCKER'sche lijncoördinaten zijn.

Door gebruik te maken van de noodzakelijke voorwaarde voor elken complex-straal, n.l.

$$p_1 p_4 + p_2 p_5 + p_3 p_6 = 0$$

wordt de vergelijking van den complex:

$$A p_1 p_4 + B p_2 p_5 + C p_3 p_6 = 0,$$

waarin de dubbelverhouding gegeven is door:

$$R = \frac{B - A}{C - A}.$$

Een gegeven tetraëdrale complex kan steeds projectief getransformeerd worden in een anderen, met dezelfde dubbelverhouding ten opzichte van de vlakken van 't rechthoekig assenkruis en het vlak in 't oneindige.

§ 2. Na 't uitvoeren dezer transformatie kan onderzocht worden of een oppervlak met twee onafhankelijke parameters te vinden is, zoodanig, dat de normalen, die in een willekeurig punt opgericht kunnen worden op 't ∞^1 aantal oppervlakken, gaande door dat punt, stralen zijn van den gegeven tetraëdralen complex.

We nemen daartoe op elken complex-straal de beide bepalende punten oneindig dicht bij elkaar, zoodat dus elke complex-straal bepaald wordt door één punt (x, y, z) en de richting (dx, dy, dz) in dat punt. De lijncoördinaten nemen dan den vorm aan:

$$p_1 = x\,dy - y\,dx, \quad p_2 = y\,dz - z\,dy, \quad p_3 = z\,dx - x\,dz,$$
$$p_4 = -\,dz, \quad p_5 = -\,dx, \quad p_6 = -\,dy.$$

De vergelijking voor den complex wordt dus:

$$A\,(x\,dy - y\,dx)\,dz + B\,(y\,dz - z\,dy)\,dx + C\,(z\,dx - x\,dz)\,dy = 0.$$

Zal nu elke complexstraal loodrecht staan op een oppervlak $z = f(x, y)$, dan moet voor elken straal in elk punt van 't oppervlak:

$$dx : dy : dz = p : q : -1,$$

waar $p = \frac{\partial z}{\partial x}$, $q = \frac{\partial z}{\partial y}$.

De differentiaal-vergelijking van het oppervlak wordt dus:

$$-pqz(B - C) + yp(A - B) + xq(C - A) = 0$$

of

$$z - \frac{x}{p}\frac{1}{R-1} - \frac{y}{q}\frac{R}{1-R} = 0.$$

De complete integraal met twee parameters C en C_1 wordt:

$$z = \pm\sqrt{\frac{1}{R-1}}\sqrt{x^2 - C} \pm \sqrt{\frac{R}{1-R}}\sqrt{y^2 - C_1}\,.$$

Zij stelt een oppervlak van den vierden graad voor.

Uit de vergelijking blijkt, dat voor $R = \frac{1}{R'}$ het oppervlak 't zelfde blijft; alleen de X- en Y-assen zijn dan verwisseld. (Dit is meetkundig direct duidelijk). We hebben 't oppervlak dus alleen te onderzoeken voor b. v. $R > 1$.

§ 3. De vergelijking van den complex-kegel in een bepaald punt moet uit die van het oppervlak gevonden kunnen worden, omdat die kegel de meetkundige plaats is der normalen aan het ∞^1 aantal oppervlakken, gaande door het beschouwde punt. Stellen α, β, γ de richtings-cosinussen van een complex-straal in 't punt x_1, y_1, z_1 voor, dan is $p = -\frac{\alpha}{\gamma}$, $q = -\frac{\beta}{\gamma}$.

Dit substitueerende in de differentiaal-vergelijking en α en β elimineerende door middel van de vergelijkingen van den complex-straal, nl.

$$\frac{x-x_1}{\alpha} = \frac{y-y_1}{\beta} = \frac{z-z_1}{\gamma},$$

vinden we voor den complex-kegel:

$$(R-1)\,z_1(x-x_1)(y-y_1) - Ry_1(x-x_1)(z-z_1) + x_1(y-y_1)(z-z_1) = 0.$$

Daar de coördinaten-vlakken het singuliere oppervlak van den complex vormen, moet de complex-kegel ontaarden voor elk punt van een dezer vlakken. Voor 't punt $P(x_1, y_1 = 0, z_1)$ ontaardt de kegel in $y = 0$ en in $x_1 z + (R-1) z_1 x = R z_1 x_1$, d. i. een vlak gaande door P, en // Y-as. Dit vlak staat loodrecht op OP, als deze lijn tot vergelijking heeft $z = \pm x\sqrt{\frac{1}{R-1}}$. (Vergel. § 4).

§ 4. Het teekenen der gezochte oppervlakken heeft geen bezwaren. Bij $R > 1$ (§ 2) is C_1 positief te nemen, en moeten we onderscheiden de gevallen $C \gtreqless 0$.

Voor $C > 0$ b. v. bestaat 't oppervlak uit twee gescheiden deelen, verbonden door punten, die deel uitmaken van een dubbelkegelsnede in het XOY-vlak. De vlakken $x = \pm \sqrt{C}$ raken volgens gelijke ellipsen aan de beide deelen, en daartusschen liggen geen punten met $z > 0$.

De doorsnede met het XOZ-vlak bestaat uit twee hyperbolen, met middelpunten $\left(z = \pm \sqrt{\frac{RC_1}{R-1}}\right)$ op de Z-as. Ze hangen twee maal in 't oneindige samen en snijden elkaar in de snijpunten der dubbelkegelsnede met de X-as. De hyperbolen vallen samen in de vlakken $y = \pm \sqrt{C_1}$, waarbij de gemeenschappelijke top op de dubbelkegelsnede ligt.

Wordt C kleiner, dan naderen de beide deelen van het oppervlak tot elkaar, en voor $C = 0$ sluiten de kegelsneden, in de vlakken $x = \pm \sqrt{C}$, aan elkaar. Het oppervlak wordt dus een regelvlak, en valt dan ook uiteen in twee cylinders, met assen in het XOZ-vlak. Deze assen hebben tot vergelijking $z = \pm x \sqrt{\frac{1}{R-1}}$. (Vergel. § 3). De doorsnede, loodrecht op deze assen, is een cirkel, hetgeen strookt met de beteekenis der assen, als in § 3 gevonden.

§ 5. Zooals bekend is, vormen de normalen van een stelsel gelijkvormige, concentrische ellipsoïden een tetraedralen complex [1]). Dit stelsel moet dus een particuliere integraal zijn van de bovengenoemde differentiaal-vergelijking.

Stellen we $C = gC_1 + h$ (g en h constanten) en handelen we op de gewone wijze, dan vinden we C en C_1 als functies der veranderlijken uit:

$$y^2 - C_1 = R \frac{gy^2 + h - x^2}{g(g+R)}$$

$$x^2 - C = -g \frac{gy^2 + h - x^2}{g+R}$$

Substitutie in de complete integraal geeft:

$$z^2 \frac{g(1-R)}{g+R} - gy^2 + x^2 = h.$$

---

[1]) Dr. J. DE VRIES: Over een bijzonderen tetraedralen complex. Zittingsversl. der Kon. Ak., 25 Febr. 1905, deel XIII, bl. 600—605.

Stellen we hierin $g = -\frac{a^2}{b^2}$, en zij c de as langs de Z-as, dan vinden we, als we a^2 positief nemen,

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = h', \text{ met } R = \frac{a^2 - c^2}{b^2 - c^2}.$$

Evenzoo $\left(g = -\frac{a^2}{b^2},\ a^2 \text{ negatief}\right)$ het stelsel tweebladige hyperboloïden,

$$\frac{z^2}{c^2} - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} = h', \text{ met } R = \frac{a^2 + c^2}{b^2 + c^2}$$

en ook $\left(g = \frac{a^2}{b^2},\ a^2 \text{ positief}\right)$ het stelsel eenbladige hyperboloïden

$$\frac{z^2}{c^2} + \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} = h', \text{ met } R = \frac{c^2 - a^2}{c^2 + b^2}.$$

§ 6. De „krommen van een complex" zijn krommen, wier raaklijnen complexstralen zijn. De richtingscoëfficienten (α, β, γ) in een bepaald punt (x, y, z) moeten dus evenredig zijn met $p = \frac{\partial z}{\partial x}$, $q = \frac{\partial z}{\partial y}$, -1, van een der oppervlakken door dat punt. Hieruit volgt dus, dat $p = -\frac{\alpha}{\gamma}$ en $q = -\frac{\beta}{\gamma}$, terwijl x, y, z, p en q moeten voldoen aan:

$$z - \frac{x}{p}\frac{1}{R-1} - \frac{y}{q}\frac{R}{1-R} = 0.$$

De grootheden $x, y, z, \alpha, \beta, \gamma$ hebben dus te voldoen aan:

$$\frac{z}{\gamma} - \frac{y}{\beta}\frac{R}{R-1} + \frac{x}{\alpha}\frac{1}{R-1} = 0.$$

Zij nu een kromme van den complex gegeven door:

$$x = f_1(s), \quad y = f_2(s), \quad z = f_3(s),$$

waarin s niet noodzakelijk de lengte van den boog behoeft voor te stellen, dan is:

$$\frac{f_3(s)}{f_3'(s)} + \frac{f_2(s)}{f_2'(s)}\frac{R}{1-R} + \frac{f_1(s)}{f_1'(s)}\frac{1}{R-1} = 0.$$

Hieraan voldoen o.a. alle krommen voor alle waarden van p, voor te stellen door

$$x = \lambda (l+s)^p, \quad y = \mu (m+s)^p, \quad z = \nu (n+s)^p,$$

mits

$$\frac{l-n}{m-n} = R \text{ is,}$$

waaraan te voldoen is door $l = B$, $m = C$, $n = A$ te stellen.

Voor $p = -1$ zijn dit kubische ruimte-krommen. Brengen we deze door een punt (x_1, y_1, z_1) dan liggen de ∞^1 krommen alle op den complex-kegel van dit punt. Daar dit geldt voor elk punt, zijn ook de bisecanten (en niet alleen de raaklijnen) stralen van den complex. Trouwens alle kubische krommen gaan door de hoekpunten van onzen tetraëder, en de vier vlakken, gaande door een bisecante en deze 4 punten hebben dus een constante dubbelverhouding. Hieruit volgt dus al, dat de bisecante de 4 coördinaten-vlakken in dezelfde dubbelverhouding snijdt.

Voor $p = 1$ krijgen we de complex-stralen zelf.

Voor $p = 2$ krijgen we kegelsneden, die dus niet anders dan complex-kegelsneden kunnen zijn. Voor $s = -l$ b.v. raakt de kromme dan ook aan 't YOZ-vlak, enz.

Voor $p = 3$ krijgen we kubische ruimte-krommen, waarvan de bisecanten *geen* complex-stralen zijn, enz.

In het algemeen liggen de raaklijnen aan de „krommen van een complex" steeds in lineaire congruenties, behoorende tot den tetraëdralen complex. Voor zulk een raaklijn is n.l.

$$(l + s)\frac{dx}{x} = (m + s)\frac{dy}{y} = (n + s)\frac{dz}{z}.$$

Hieruit volgt b.v.

$$(n + s)\frac{dz}{z} = \frac{(l + s)\,dx + k\,(m + s)\,dx}{x + ky}. \quad (k \text{ willek. const.})$$

Hieraan blijkt steeds voldaan te worden door complex-stralen, die tegelijk voldoen aan:

$$xdz - zdx = k\,(zdy - ydz) \quad \text{en} \quad kdy = -Rdx,$$

waarvoor we in lijncoördinaten kunnen schrijven:

$$p_3 = kp_2 \quad \text{en} \quad -kp_6 = Rp_5.$$

Deze voldoen aan de vergelijkingen van den tetraedralen complex en liggen in congruenties; de beide lineaire complexen, die een dergelijke congruentie bepalen, zijn zelf speciaal en de stand hunner assen blijkt uit hun vergelijking.

§ 7. Ten slotte blijkt 't eenvoudig, de krommen in vergelijking te brengen, die op een willekeurig oppervlak zoodanig zijn getrokken, dat de complex-kegel in elk punt van de kromme raakt aan het oppervlak.

Zij het oppervlak $f(x, y, z) = 0$ en de complex-straal $\frac{x - x_1}{\alpha} =$ $= \frac{y - y_1}{\beta} = \frac{z - z_1}{\gamma}$, gaande door 't punt x_1, y_1, z_1 van het oppervlak.

Een complex-straal in 't raakvlak moet voldoen aan

$$\alpha \frac{\partial f}{\partial x_1} + \beta \frac{\partial f}{\partial y_1} + \gamma \frac{\partial f}{\partial z_1} = 0,$$

en verder moet, volgens de differentiaal-vergelijking :

$$(R - 1)\, z_1 \alpha\beta - R\, y_1\, \alpha\gamma + x_1\, \beta\gamma = 0.$$

De twee complex-stralen in het raakvlak hebben we slechts tot samenvallen te brengen. De voorwaarde hiervoor is :

$$-4\, R\, (R - 1)\, z_1\, y_1\, f_2 f_3 = [-(R - 1)\, z_1 f_3 + R\, y_1 f_2 + f_1\, x_1]^2,$$

waarin f_1, f_2, f_3 respectievelijk de differentiaal-quotienten van f naar x, y en z voorstellen, terwijl gelijkwaardige betrekkingen licht worden afgeleid.

Hieruit volgt, dat de gevraagde kromme de doorsnijding is van

$$f(x, y, z) = 0$$

en

$$-4\, R\, (R - 1)\, z\, y\, f_2 f_3 = [-(R - 1)\, z\, f_3 + R\, y\, f_2 + f_1\, x]^2.$$

Zonder hierop verder in te gaan, wil ik alleen opmerken, dat, wanneer $f(x, y, z) = 0$ een plat vlak voorstelt, de kromme niet anders kan zijn dan de complex-kegelsnede. Men vindt uit bovenstaande vergelijkingen dan ook een parabool (de complex-kegelsnede raakt aan het tetraëder-vlak in 't oneindige), rakende aan de drie coördinaten-vlakken van 't rechthoekig assenkruis.

Physcologie. — De heer Winkler biedt namens den heer D. J. Hulshoff Pol een mededeeling aan over: „*De centra van* Bolk *in de kleine hersenen van zoogdieren.*"

(Mede aangeboden door den Heer Bolk)

Bolk komt in zijn bekende onderzoekingen over de cerebella van zoogdieren [1]) tot de conclusie: „De Lobus anterior cerebelli „omvat het coördinatie-centrum voor de spiergroepen van het hoofd, „de Lobulus simplex dat voor die van den hals, in het bovenste „deel van den Lobulus medianus posterior is gelegen het onparige „coördinatie-centrum voor linker- en rechter-extremiteit, in elk der „Lobuli ansiformes ligt een der parige centra voor de beide rechter-, „respectievelijk de beide linker-extremiteiten." [2])

In aansluiting aan dit bovenstaande werd door Van Rijnberk, [3])

1) Prof. Dr. L. Bolk. — Das Cerebellum der Säugethiere. — Petrus Camper, dl. III, afl. I. Amsterdam.

2) Prof. Dr. L. Bolk. — Over de physiologische beteekenis van het cerebellum. — De Erven Bohn, Haarlem. 1903.

3) G. A. van Rijnberk. — Tentative di localisazione funzionali nel cerveletto. — Archivio di fisiologia. Vol. I, Fasc. V.

in het Laboratorium van Prof. LUCIANI te Rome, bij een paar honden, dat deel der kleine hersenen uitgesneden, dat overeen zou komen met het rechtergedeelte van den Lobus simplex.

Nadat de bijverschijnselen, welke gedurende de eerste dagen na de operatie aanwezig waren, waren teruggegaan, bleef het proefdier met het hoofd schudden alsof het „neen" wilde zeggen.

Daar dit verschijnsel veel had van een coördinatie-stoornis en in dat geval een bevestiging zou zijn van de hypothese van BOLK, was het van belang om met juistheid te bepalen, welk gedeelte der kleine hersenen was weggenomen.

Daarom werd het praeparaat, in formol gehard, Professor WINKLER tot onderzoek aangeboden en had deze de welwillendheid om het mij ter bewerking aftestaan.

Om later te maken coupes, zoo noodig, volgens de methode van WEIGERT—PAL te kunnen behandelen, werden de kleine hersenen onmiddellijk in MULLER's vloeistof nabehandeld. Eerst daarna werden de photografische afbeeldingen gemaakt (fig. I en II).

De witte vlekjes, die men op deze figuren ziet, zijn afkomstig van celloïdine, waarmede de stukjes tegen elkander werden geplakt. Dit was noodig daar de kleine hersenen in drie stukken gesneden hier werden ontvangen.

In het midden der kleine hersenoppervlakte ziet men een holte. Wanneer men deze volgens de lengte-as van het cerebellum in vier deelen verdeelt, dan ligt ongeveer één vierde links van de mediaanlijn, twee vierde in het rechter mediane en één vierde (wel het kleinste) in het rechter laterale gedeelte.

De vorm der holte, aan de oppervlakte der kleine hersenen en voor zoover ze ligt in het mediane stuk, is ongeveer die van een afgeknotten gelijkbeenigen driehoek met de verlengde paramediaanlijn tot basis

Deze figuur ligt voor het grootste gedeelte en wel ongeveer voor drievierde in de rechter helft en slechts voor één vierde in de linkerhelft van het cerebellum.

Van belang is het om na te gaan, in welk onderdeel der kleine hersenen de gyri gelegen zijn, waaruit VAN RIJNBERK het stukje gesneden heeft.

In de fig. I en II valt het oog, behalve op het defect (fig. II sub 1), dadelijk op een diepe gleuf (fig. II sub 2*a*), die vermoedelijk door het hardingsproces duidelijker is uitgekomen, dan dit wel tijdens het leven het geval zal zijn geweest.

De sulcus primarius is de groeve die het diepst doordringt en tot

op de mergkern naar voren tot den sinus rhomboidalis doorloopt. Dientengevolge wordt de verbinding tusschen lobus anterior en posterior voor verreweg het grootste gedeelte slechts gevormd door een brug van mergkern. Men mag dus wel aannemen, dat, bij een eventueele schrompeling, deze sulcus die tusschen twee overigens bijna volkomen afgescheiden gedeelten gelegen is, wel het duidelijkst zichtbaar zal worden.

Oppervlakkig beschouwd, zou de gleuf aangegeven onder 2*a* fig. II de sulcus primarius kunnen zijn. Alles wat daar voor ligt zal in dat geval de lobus anterior, alles wat er achter ligt lobus posterior zijn.

Beschouwt men evenwel het er voor gelegen gedeelte, dan blijkt dit uit twee, betrekkelijk duidelijk van elkander te scheiden stukken te bestaan (fig. II, 3 en 4). Wat sub 3 staat aangegeven, is een kegelvormige aanzwelling met achter elkaâr gelegen lamellen, die door sulci gescheiden worden. Hun richting loopt naar den margo mesencephalicus toe.

Niet moeielijk is het dus om in dit gedeelte den lobus anterior te herkennen.

Anders is het met de kleine er achter gelegen lamel (sub 4) welke ligt voor den sulcus, sub 2*a* genoemd. In geval deze als sulcus primarius mocht worden aangezien, moet deze winding tot den lobus anterior behooren. Die winding ligt dan achter een sulcus (sub 2*b*), die een geheel andere richting heeft dan de overige sulci in den lobus anterior. Dus rijst de vraag of deze gyrus (sub 4)wel tot de voorkwab gerekend mag worden.

Deze gyrus heeft een geheel andere richting dan al de er voor liggende, daar ze als 't ware de basis der kegelvormige aanzwelling omvat. Terwijl de gyri in het voorliggend deel regelmatig achter elkander gelegen zijn wijkt deze gyrus (sub 4) daarvan af en de eerstgenoemde staan als 't ware op den laatste ingeplant.

Wanneer men afgaat op het richtingsverschil dezer gyri zou men geneigd zijn om den sulcus sub 2*b* en niet dien sub 2*a* te beschouwen als den sulcus primarius.

Men ziet daarentegen ook dat de gyrus sub 4, evenals die der kegelvormige aanzwelling, loopt van rechts naar links, on-onderbroken is en de openingsrichting van dezen gebogen gyrus is eveneens naar den margo mesencephalicus toe gericht. Dit laatste, en het feit, dat Bolk bij de beschrijving der kleine hersenen van verschillende zoogdieren, eveneens de onderliggende en meer afwijkende gyri tot den lobus anterior rekent, dwingt tot de meening dat de groeve sub 2*a* en dus niet die sub 2*b* de sulcus primarius is. Toch kan men

dit slechts dan vermoeden, als men uitgaat van het verschil in richting tusschen de gyri sub 3 en 4.

Door macroscopische beschrijving van de oppervlakte zal dus niet kunnen worden uitgemaakt of de gyrus sub 4 gerekend moet worden tot den lobus anterior of posterior.

Een nauwkeurige bepaling tot welk deel der kleine hersenen deze gyrus behoort, is echter in dit geval van groot belang, omdat uit de afbeeldingen I en II duidelijk blijkt dat aan de oppervlakte, juist in dezen gyrus, het grootste gedeelte van het defect gelegen is. De beschrijving van sagittale doorsneden zal op dit punt dus uitslag moeten geven.

Alles wat achter den lobus anterior ligt is de lobus posterior. Dit achterstuk wordt op de eerste windingen na, door de sulci paramediani, welke evenwijdig loopen met de mediaanlijn, gescheiden in een middenstuk en twee laterale deelen. In fig. II worden deze twee groeven met 8 aangeduid.

Wat tusschen de twee beenen der uit 8 getrokken lijnen gelegen is vormt het mediane, — alles wat rechts en links daarvan ligt, het laterale gedeelte van den lobus posterior.

In fig. II sub 11 vindt men den sulcus intercruralis. Deze ligt in het midden van den lobus ansiformis (fig. I). De gyri er van begeven zich eerst als crus primum (fig. II, 9) van de mediaanlijn af om in het uiterste laterale gedeelte gekomen, geleidelijk om te keeren, ten einde weer als crus secundum (fig. II sub 10) naar het mediane gedeelte terug te keeren. Dan buigen zij zich nogmaals om voordat het middenstuk bereikt is, doch gaan nu recht naar achteren en loopen dan als lobus paramedianus (fig. II sub 12) evenwijdig aan den sulcus paramedianus.

Bij de verdere beschrijving van den lobus posterior zal ik mij gemakshalve bepalen tot de linkerhelft.

In de figuren I en II behoort natuurlijk alles wat links van den sulcus paramedianus ligt tot het laterale gedeelte en kan dus niet tot den lobus simplex gerekend worden, daar de gyri hiervan, volgens Bolk, ononderbroken van rechts naar links doorloopen.

Wanneer men dit toepast op fig. I, dan blijkt dat het uiteinde van den linker sulcus paramedianus stoot op een winding die aangegeven staat in 5 van fig. II.

Men zou daaruit kunnen afleiden, dat de gyri in fig. II aangegeven met 5 en 6, welke liggen boven de sulci paramediani en onder den lobus anterior, den lobus simplex vormen.

Wanneer men de onderste dier twee windingen, nl. sub. 5, nauwkeuriger beziet, blijkt echter, dat links van het witte puntje (einde der

stippellijn) dus in het zijstuk van dien gyrus, nog een smalle groeve te zien is, die niet naar de middellijn doorloopt, of liever deze is een incomplete fissuur die niet van de mediaanlijn uitgaat. Volgens Bolk zou deze gyrus niet tot den lobus simplex behooren, daar incomplete fissuren in dien lobus, evenals in den lobus anterior, van de middellijn behooren uit te gaan.

Dat van dezen gyrus, sub 5, de onderbreking niet, zooals gewoonlijk, oppervlakkig zichtbaar is, moet daarin worden gezocht, dat de sulcus paramedianus in de diepte verdwijnt en de indringing dezer groeve in dien gyrus niet aan de oppervlakte plaats heeft.

De overgebleven gyrus, sub 6, voldoet in alle opzichten aan de voorwaarden door Bolk gesteld voor een winding van den lobus simplex ; hij ligt vlak achter den lobus anterior, loopt ononderbroken van rechts naar links, terwijl incomplete fissuren die niet van de mediaanlijn uitgaan, er niet in voorkomen. Bovendien liggen de gyri die het crus primum vormen er tegen aan en hebben er als 't ware hun ontstaan te danken.

De gyrus sub 6 die aan de oppervlakte den lobus simplex vormt, gaat dus zooals uit de afbeelding blijkt, niet ver op het meer lateraal gelegen gedeelte over en is niet sterk ontwikkeld.

Wanneer men echter den gyrus sub 4, fig. II, waarvan nog niet is uitgemaakt of hij behoort tot den lobus anterior of posterior, naar rechts toe vervolgt, blijkt hij dood te loopen in de holte sub 1. De operatie heeft, althans aan de oppervlakte, een gedeelte van het linker mediane en het geheele rechter mediane stuk van dezen gyrus weggenomen.

Reeds boven wees ik er op, dat de holte zich naar rechts toe verbreedde en in het verlengde van den sulcus paramedianus de grootste breedte bereikte. Uit de photographie sub I blijkt dat, daar ter plaatse, het defect zich uitstrekt op den voor en achter liggenden gyrus.

Daar nu vóór den gyrus, sub 4, een winding van den lobus anterior ligt en er achter een deel van den lobus simplex, mag voorzoover het macroscopisch aspect recht geeft tot het trekken van conclusies, aangenomen worden, dat in het rechter mediane gedeelte, zeker is gekwetst één gyrus van den lobus anterior en één van den lobus simplex, terwijl nog in dubio moet worden gelaten, of het grootste deel van het defect, dat gelegen is in den gyrus sub 4, fig. II, op rekening komt van den lobus anterior of van den lobus simplex.

Over de macroscopische afwijkingen in het rechter laterale gedeelte, heb ik tot nu toe opzettelijk gezwegen, daar, zooals ik reeds mededeelde, dat geheele stuk van het andere was afgescheiden en door schrompeling tijdens de behandeling, niet juist meer tegen het mediane paste, zooals dat op fig. I en II duidelijk zichtbaar is.

Ten einde mogelijke vergissingen te voorkomen, heb ik de macroscopische beschrijving van dit gedeelte daarom achterwege gelaten. Een onoverkomelijk bezwaar is dit niet, daar nog de beschrijving der sagittale doorsneden volgen moet en ook daaraan moet worden nagegaan, wat wel en wat niet verwoest is.

Nadat in het laboratorium alhier het cerebellum gedurende eenigen tijd in Muller's vloeistof was gehard, werd het in celloidine ingesloten en in serie coupes gesneden.

De photographie III is genomen naar een coupe op den linker rand van het defect, dus daar waar links de wonde begint.

De photographie IV is genomen naar een coupe uit het rechter mediane gedeelte vlak tegen de mediaanlijn aan.

De photographie V is uit het midden van het mediane gedeelte.

De photographie VI van een coupe vlak bij het verlengde van den sulcus paramedianus dextra, doch nog in het mediane gedeelte.

De photographie VIII naar een coupe uit het linker laterale, dus gezonde, gedeelte. Ze komt overeen met de plaats van waar aan den rechter kant de afbeelding VII is genomen.

Wanneer men ter orienteering, speciaal der verschillende gyri en van den sulcus primarius, gebruik maakt van de afbeelding III, dan is niet moeielijk uit te maken wat lobus anterior en wat lobus posterior is. De groeve liggende tegenover den sinus Rhomboidalis (R.) is de sulcus primarius (s. p.). Alles wat daar vóór gelegen is, in fig. III links is lobus anterior, alles wat er achter ligt, in de teekening rechts, is lobus posterior.

De krachtig ontwikkelde voorkwab, met de vier onderkwabjes, heb ik, Bolk volgend, aangeduid met 1, 2, 3 en 4.

Deze cijfers komen dus overeen met wat tot nu toe bij de menschen werd bestempeld als Lingula, Lobus centralis en Culmen.

Ook bij de achterkwab heb ik de indeeling van Bolk gevolgd en dus de lobuli aangeduid met a, b, c_1 en c_2 waarvan a overeenkomt met Nodulus, b met Uvula, c_1 met Pyramis en c_2 met Tuber vermis, Folium cacuminis en Declive. Dit laatste zou de Lobus simplex zijn.

Zeer duidelijk blijkt aan dit praeparaat het rationeele der indeeling van Bolk, daar de mergstralen der lamellen, elk afzonderlijk op de mergkern zijn ingeplant.

De sinus Rhomboidalis, het dak van den vierden ventrikel, gaf ik aan met R. Vlak daar tegenover, dus recht naar boven, en slechts door de mergkern er van gescheiden, vindt men den sulcus primarius (s.p.).

Daar, zooals reeds werd medegedeeld, uit de macroscopische beschrijving niet duidelijk was uit te maken, of de sulcus primarius moest

worden gezocht onder $2a$ of $2b$ (fig. II) en daarom de juiste ligging van het defect niet kon worden vastgesteld, is het zaak om de verhouding van den sulcus primarius (s. p.) tot de naast liggende windingen en het defect in fig. III goed te bepalen.

De beide aan de oppervlakte liggende gyri, die tegen de sulcus primarius aanliggen, heb ik daarom in fig. III aangegeven met α en β.

Wanneer men α beziet, welke aan de oppervlakte de eerste gyrus is van den lobus posterior, dan blijkt deze uit een secundairen mergstraal te bestaan, welke, dicht aan de oppervlakte, zich vorksgewijze vertakt. Daar de naast liggende secundaire mergstralen van c_2 dat niet doen, is deze gyrus al heel gemakkelijk, ook op de volgende afbeeldingen, te herkennen.

Hetzelfde kan van β, den aan de oppervlakte achterst gelegen gyrus van den lobus anterior, gezegd worden. De mergstraal aan het kwabje sub 4 verdeelt zich toch, zooals men ziet, in twee deelen, waarvan het achterste, dus β, de voortzetting is van den massieven primairen mergstraal en daardoor gemakkelijk te herkennen is.

In de afbeelding III, die, ik herhaal het nogmaals, afkomstig is van een coupe uit het linker aanvangstuk van het defect, ziet men duidelijk, dat is weggenomen, niet de geheele gyrus β, doch slechts het gedeelte dat vlak tegen den sulcus primarius gelegen is. De achterliggende gyrus van den lobus posterior heeft geheel niet geleden, de oppervlakte, waar deze naar binnen toe ombuigt in den sulcus primarius (α), is duidelijk zichtbaar.

Daar dit punt (α) van gewicht is ter bepaling, in hoeverre de lobus posterior, in casu de lobus simplex, gekwetst is, heb ik het ook op de andere afbeeldingen IV, V en VI aangegeven. Om alvast op de latere beschrijving vooruit te loopen zij opgemerkt, dat uit de photographische afbeeldingen blijkt, dat deze aan de oppervlakte gelegen ombuigplaats overal ongeschonden aanwezig is.

De direct hieruit te trekken conclusie is, dat de lobus simplex AAN DE OPPERVLAKTE *niet is gekwetst.*

Met de gyrus β staat het echter anders.

Reeds in fig. III zien we, dat van 4, dus van de achterste lamel van den lobus anterior, de achterste secundaire gyrus β aan het bovengedeelte zoo goed als geheel is weggenomen. Alleen het meest vooraangelegen stukje is blijven staan.

Het defect strekt zich, naar de mergkern toe, slechts uit over het bovenste derde gedeelte van den sulcus primarius.

De secundaire mergstraal is dáár, waar hij zich met dien der voorliggende winding verbindt, nog duidelijk zichtbaar.

Vervolgt men het defect op de afbeeldingen IV, V en VI dan

vindt men in IV nog een heel klein stukje van dien gyrus bij β overgebleven, terwijl de secundaire mergstraal bijna tot aan de bifurcatieplaats van den primairen straal is afgesneden.

De wonde zelf dringt naar onder toe door tot even in de mergkern en de secundaire en tertiaire kwabjes, gelegen tegen den sulcus primarius, zijn zoo niet geheel dan toch voor het grootste gedeelte vernietigd.

Nog duidelijker blijkt dit in fig. V en VI, waar alles wat tot den gyrus β behoort, is weggesneden. De wonde zelf is nog dieper doorgedrongen, heeft in V bijna en in VI den geheelen mergstraal gekliefd.

We mogen dus zeggen: *dat in het mediane gedeelte, speciaal naar rechts toe, het achterste kwabje van den lobus anterior ernstig heeft geleden, ja zoo goed als geheel is weggenomen.*

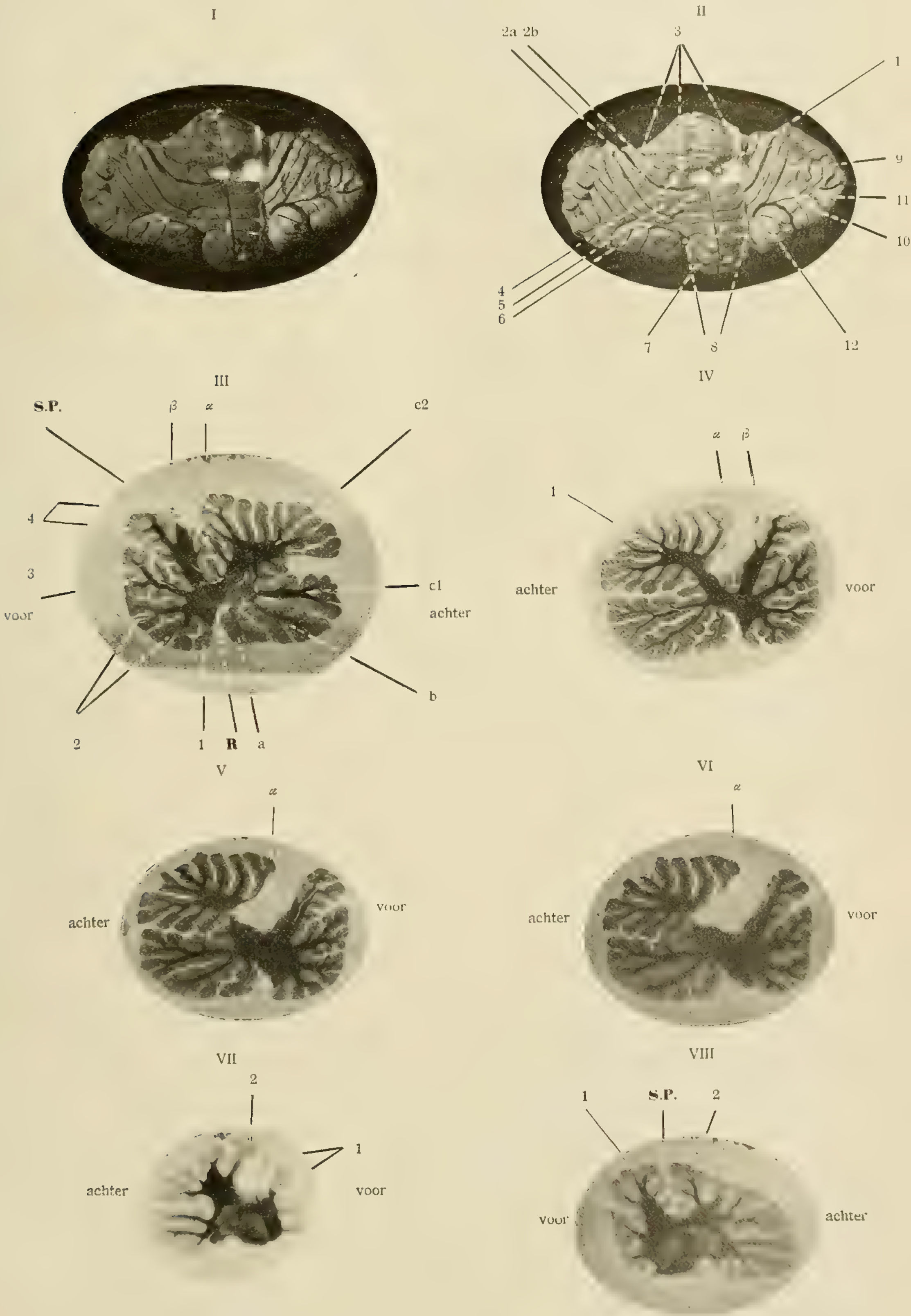
Ik heb er reeds op gewezen, dat van het voorste gedeelte van den lobus posterior, dus de lobus simplex, aan de oppervlakte niets is weggenomen, daar de ombuigplaats *a*, op alle coupes, fig. III, IV, V en VI, zichtbaar is. Naar de diepte toe is het echter anders.

In fig. IV ziet men, dat alle secundaire kwabjes, die in de diepte tegen den sulcus primarius aanliggen, geheel zijn weggenomen. In fig. V blijkt de verwoesting nog grooter te zijn, daar ook de secundaire mergstraal zoo goed als geheel is weggenomen. In fig. VI heeft dit geheel plaats gehad en is ook de primaire mergstraal van het kwabje c_2 geheel van de mergkern gescheiden.

Het staat dus vast, *dat al is de lobus simplex in het mediane gedeelte aan de oppervlakte niet gekwetst, in de diepte tegen den sulcus primarius aan, alles is weggenomen. Zelfs de oppervlakkig intact gebleven gyri* (fig. III-*a*) *zijn, in de paramediaanstreek, van den primairen mergstraal gescheiden.*

Wanneer men nu overgaat naar het laterale gedeelte, dan geeft fig. VIII een overzicht over de verdeeling en ligging der lamellen onder normale omstandigheden. De sulcus primarius (s. p.) is nog aanwezig, daar de gyrus sub. 4 (fig. II), de laatste van den lobus anterior, zich belangrijk zijwaarts begeeft. Alles wat daar vóór, dus in fig. VIII links ligt, is lobus anterior. Het kwabje sub. 1 is de laatste lamel er van. Wat achter den sulcus primarius ligt, is lobus simplex (sub. 2). Wanneer men fig. VII beziet, dan blijkt, dat aan weerskanten van den sulcus primarius, alle secundaire kwabjes zijn weggenomen en van den lobus anterior zelfs zoo goed als de geheele mergstraal.

Men vindt dus in het *laterale gedeelte* het zelfde als in de mediane rechter helft, nl. *dat behalve een groot gedeelte van den lobus simplex, ook een stuk van den lobus anterior is weggenomen.*


I
II
2a 2b
3
1
9
11
10
4
5
6
7
8
12
III
S.P.
β
α
c2
4
3
voor
c1
achter
b
2
1
R
a
IV
α
β
1
achter
voor
V
α
achter
voor
VI
α
achter
voor
VII
2
1
achter
voor
VIII
1
S.P.
2
voor
achter

Het voornemen was om niet alleen aan de coupes na te gaan, wat door VAN RIJNBERK was weggenomen, doch bovendien welke microscopische veranderingen in het weefsel konden worden geconstateerd. WEIGERT-PAL's kleurmethode zou ons daarbij behulpzaam zijn.

Het ongeluk wilde echter, dat onder het microscoop bleek, dat zoo goed als alle mergmassa in klompjes was uiteengevallen. Van het bestudeeren der zenuwvezels en een mogelijke secundaire degeneratie kon dus langs dezen weg niets komen, en voor MARCHI-behandeling was het praeparaat ongeschikt.

Toch was er een feit, dat de aandacht verdient, en wel dat in het gedeelte fig. VI-*a*, dat dus door de operatie afgescheiden was van de centrale mergkern en van den daaruit ontspringenden primairen mergstraal, niet alleen de mergstraal zich even duidelijk zwart kleurt als de andere secundaire mergstralen, doch dat bovendien in de daarin aanwezige PURKINJE'sche cellen en hun uitloopers (osmiumzuurkleuring) geen noemenswaardige verandering te bespeuren was, tenminste vergeleken met die der andere niet gekwetste kwabjes.

RÉSUMÉ.

A. Volgens de theorie van BOLK, bevindt zich in den lobus simplex een onparig coördinatie-centrum voor de spiergroepen van den hals.

B. VAN RIJNBERK nam bij een hond een gedeelte van de kleine hersenen, ter hoogte van den lobus simplex weg, tengevolge waarvan het dier, nadat de bijverschijnselen waren verdwenen, een eigenaardige beweging van het hoofd overhield, alsof het steeds „neen" schudde.

C. Het onderzoek in het laboratorium alhier leerde, dat door de operatie was weggenomen:

a. in het linker mediane gedeelte, grenzende aan de mediaanlijn, een oppervlakkig stukje der laatste winding van den lobus anterior.

b. tusschen de mediaanlijn en paramediaanlijn rechts;
1°. zoo goed als de geheele laatste winding van den lobus anterior;
2°, aan de oppervlakte niets van den lobus simplex;
3°. in de diepte zoo goed als alles van den lobus simplex, terwijl naar de paramediaanlijn toe, zelfs de stukjes gyri, die oppervlakkig zijn blijven zitten, van den primairen mergstraal zijn gescheiden.

c. In het gedeelte gelegen rechts van de paramediaanlijn
1°. zoo goed als alles der laatste lamel van den lobus anterior;
2°. een groot gedeelte van den Lobus simplex.

Physiologie. — De Heer WINKLER biedt een mededeeling aan van den Heer Dr. G. VAN RIJNBERK: *„De huidteekeningen der gewervelde dieren in verband met de Segmentaalleer".*

(Medeaangeboden door den Heer PEKELHARING).

Dat de verbreiding der huidpigmenten in eenig verband staat met de segment-innervatie der huid is voor ieder duidelijk, die zich met de vraagstukken der segmentaalleer bezighoudt. Een reeks verspreide opmerkingen in dien zin zijn reeds door verschillende schrijvers gemaakt. SHERRINGTON [1]) heeft er op gewezen dat de strepen der zebra's op hals en romp segmentaal gerangschikt zijn, terwijl hij de kruisstreep over de schouders van den ezel identifieert met zijn dorsale as-lijn van de voorste extremiteit. WINKLER [2]) heeft de aandacht gevestigd op het feit dat zwarte konijnen dikwijls witte vlekken vertoonen, wier ligging en uitbreiding op de huid groote overeenkomst toonen met de analgische velden, welke ontstaan na het doorsnijden van een of meer achterwortels van het ruggemerg. Het ligt voor de hand aan te nemen dat in zulke gevallen witte vlekken ontstaan zijn doordat een of meer segmenten de eigenschap niet bezitten om pigment te vormen. ALLEN [3]) heeft aangetoond dat sommige vlekken-rijen bij eekhoorns beantwoorden aan de intreêpunten van reeksen huidtakken der intercostale of daarmede homologe zenuwen in den hypodermis. Ik zelf [4]) heb voor twee jaar gegevens verzameld en getracht de voorstelling te rechtvaardigen, dat bij bepaalde haaiensoorten *(Scyllium Catulus* en *Sc. Canicula)* de donkere dwarsstrepen afwisselend beantwoorden aan groepen van 5 en 3 segmenten welke méér pigment vormen dan de overige.

Thans wensch ik een poging te wagen, om, uitgaande van de vrij uitgebreide en gedetailleerde kennis welke wij aangaande de segmentale huidinnervatie bezitten, eenige systematische beschouwingen

---

[1]) C. S. SHERRINGTON, Experiments in examination of the peripheral distribution of the fibres of the posterior roots of some spinal nerves. Philosoph. Transactions of the Royal Society. London, vol. 184 B. p. 757.

[2]) C. WINKLER, Ueber die Rumpfdermatome. Monatschrift für Psychiatrie und Neurologie. Bd. XIII, 1903, h. 3, S. 173.

[3]) H. ALLEN, The distribution of the colour-marks of the mammalia. Proceedings of the Academy of Nat. Sciences of Philadelphia, 1888, p. 84 en volgende. — Zie voorts ook, Science. 1887.

[4]) G. VAN RIJNBERK, Beobachtungen über die Pigmentation der Haut von Scyllium Catulus und Canicula und ihre Zuordnung zu der segmentalen Hautinnervation dieser Thiere. — PETRUS CAMPER, Dl. III, 1904, afl. 1, pag. 137—173.

over de huidteekeningen der gewervelde dieren, met uitzondering der vogels, mede te deelen.

In de allereerste plaats dien ik dan te trachten eene definitie te geven van het voorwerp zelf van mijn onderzoek. In onverschillig welk dier ontstaat de „teekening" in algemeenen zin door de contrastwerking van ten minste twee kleuren of tinten. Gewoonlijk kiest men dan willekeurig één dier kleuren uit en beschouwt die als de „*teekening*" in engeren zin. De andere noemt men de „*grondkleur*". Deze keuze wordt doorgaans door zuiver aesthetische gegevens bepaald. Als criterium geldt, nu eens het verschil in uitbreiding — waarbij men de minst uitgebreide kleur als de teekening beschouwt —, dan weêr het verschil in tint, waarbij men de lichtere kleur als grondkleur aanneemt. De onredelijkheid van deze methode is duidelijk en dit is reeds ten deele door J. ZENNECK [1]), een leerling van EIMER, aangetoond. Indien men eenige kaartjes van gelijke grootte vergelijkt, waarop onderscheidelijk is aangebracht: een kleine zwarte figuur met veel witte marge, een kleine witte figuur met veel zwarte marge, een groote zwarte figuur met weinig witte marge en een groote witte figuur met weinig zwarte marge, dan zal wel niemand er aan denken in één dier gevallen de marge als de teekening te beschouwen; de figuur blijft echter, zij moge groot of klein, zwart of wit zijn. Het is dus noch de tint, noch de uitbreiding, maar de *beteekenis* welke haar tot de teekening stempelt. Past men dit op de huidteekening der dieren in algemeenen zin toe, dan zal dus allereerst telkenmale bepaald moeten worden welke beteekenis (biologische, morphologische, physiologische) aan de verschillende onderdeelen te hechten zijn. De biologische beteekenis kan hier buiten beschouwing blijven; uit den aard der zaak is het voor het juiste begrip der huidpigmentaties allereerst noodzakelijk zich rekenschap te geven op welk morphologisch stramien, op welk physiologisch determinisme het tot stand komen der teekening berust. Tracht men dit te doen, dan blijkt het dat de eenvoudige onderscheiding tusschen „teekening" in engeren zin en „grondkleur" niet voldoende is om de veelvuldige pigmenteeringen der huid rationeel te beschrijven. Het lijkt mij dat men gedwongen is minstens drie elementen te onderscheiden welker gezamenlijk of gedeeltelijk optreden de eigenlijke teekening vormt. De onderscheiding dezer drie elementen wordt verkregen door een quantitatief criterium in het probleem te brengen en wel door niet alleen een plus en een minus in de intensiteit der pigmentatie tegenover elkander, doch door onder-

---

[1]) J. ZENNECK, Die Zeichnung der Boiden. Zeitschrift f. Wissenschaftliche Zoologie, Bd. 64, 1896, h. 1, u. 2, S. 234.

scheidelijk overmaat of defect in de pigmentvorming tegenover de grondkleur te stellen.

Een paar voorbeelden mogen dit toelichten. Bij een witten hond met zwarte ooren vertegenwoordigt de zwarte kleur de contrastkleur, evenals bij een zwart paard met witte ster op het voorhoofd dit de witte kleur doet. Doch in het eerste geval is het een overmaat-contrast, in het tweede een defect-contrast. Bij een dier met overwegend bruine huid, die witte en zwarte vlekken vertoont, zijn alle drie de elementen welke ik te onderscheiden wensch, aanwezig: de bruine grondkleur, de overmaat-contrasten en de defect-contrasten. Van deze eenvoudige voorbeelden uitgaande, is het mogelijk eene terminologie op te stellen waarmede de meest belangrijke elementen der huidpigmentaties naar vorm, uitbreiding en ligging vrij scherp gedefinieerd kunnen worden. Zoo noem ik de witte voorhoofdster van het zwarte paard een geïsoleerd defect-contrast. Zoo zijn de donkere strepen van de hals en romp der *zebra* serieel gerangschikte overdwarsche, die van *Galictis* serieel gerangschikte overlangsche overmaat-contrasten. De morphologische en physiologische grondslag van de onderscheiding tusschen overmaat- en defect-contrasten ligt nu in de volgende waarnemingen: 1e. Vindt men in een groote reeks gevallen overmaat-contrasten op die plaatsen waar ook de innervatie van de huid het sterkst is, terwijl de laatste juist gevonden worden op plaatsen waar de innervatie het zwakst is. 2. Vindt men dat vorm en ligging der overmaat-contrasten dikwijls beantwoorden aan de z.g. dermatoomcaricaturen [1]) op wier beteekenis vroeger werd gewezen, terwijl de defect-contrasten dikwijls beantwoorden aan de analgetische velden ontstaan door de vernieling der gevoeligheid in een of meer segmenten. Eenige voorbeelden mogen dit toelichten. Klinisch heeft LANGELAAN [2]) voor den mensch, experimenteel hebben WINKLER [3]) en ik voor den hond aangetoond dat de gevoeligheid der huid in normale omstandigheden het sterktst is in een systeem van lijnen en zonen, welke beantwoorden aan de *gemiddelde* dermatoom-grenzen (van *grenzen* in engen zin kan men wegens de overdekkingen niet spreken). Beschouwt men nu de donkere strepen van de zebra, dan is het buiten twijfel dat op hals en romp althans de ligging en richting ervan een sterke overeenkomst toont met de gemiddelde dermatoomgrenzen

---

[1]) C. WINKLER en G. VAN RIJNBERK, Over bouw en functie van het rompdermatoom.

[2]) J. W. LANGELAAN, Over het bepalen van wortelvelden op de huid van gezonde personen. Verslagen der Kon. Akademie v. Wetenschappen, 29 Sept. 1900, p. 252.

[3]) C. WINKLER en G. VAN RIJNBERK, Over functie en bouw van het rompdermatoom, III. Verslagen der Kon. Akademie v. Wetenschappen, 22 Febr. 1902.

gelijk men zich die, afgaande op de gegevens door PEYER [1]), SHERRINGTON [2]), TÜRCK [3]), WINKLER [4]) en mij onderscheidelijk voor het konijn, den aap en den hond verschaft, denken moet.

Hun aantal komt met dat der hals- en rompsegmenten ongeveer overeen; op den hals en den romp staan zij wijder uiteen dan ter hoogte van de insertie der extremiteiten, waar zij nauwer op elkander staan, geheel overeenkomstig het door WINKLER en mij aangetoonde feit dat het gelid der dermatomen daar ter plaatse meer samengedrongen is. Op de pooten is de rangschikking der strepen minder gemakkelijk te verklaren. Bij oppervlakkige beschouwing schijnen zij als ringen om de extremiteit te loopen. Inderdaad echter bestaan deze ringen uit twee symmetrische halfringen, welke op de buiten en binnenzijde ervan paarsgewijze onder een zekeren hoek in elkaar overgaan. Vereenigt men de punten waar de halfringen elkander treffen, dan verkrijgt men 2 lijnen welke aan de dorsale en ventrale as-lijnen der extremiteit beantwoorden. De richting waarin de strepen verloopen (van de as-lijnen af distaalwaarts), komt overeen met die welke de grenzen der huidsegmenten daar nemen. Het aantal dezer strepen is echter grooter dan dat der segmenten zijn kan, maar ook deze moeilijkheid is voor oplossing vatbaar. Beziet men de curve der gevoeligheid van een normale romphuid gelijk WINKLER en ik die op grond van onze experimenten geconstrueerd hebben, dan vindt men dat aan de dorsale middellijn van den romp, waar de kernvelden elkander gemiddeld voor $^1/_3$ en de dermatomen elkander voor meer dan de helft overgrijpen, aan elke gemiddelde grens tusschen 2 dermatomen een heuvel der gevoeligheids-curve, d. i. een sommatie-zone beantwoordt. Wanneer nu, gelijk op de extremiteiten het geval is, de overgrijpingen meer dan de helft bedragen, dan moet de curve veel gecompliceerder zijn en de sommatie-zones talrijker. Ook op de extremiteit beantwoorden dus de donkere

---

[1]) J. PEYER, Ueber die peripheren Endigungen der motorischen und sensibelen Fasern des Plexus bracchialis. Zeitschrift f. rat. Medizin. N. 7, Bd. IV, 1854, S. 52.

[2]) C. S. SHERRINGTON, loco citato, en: Idem II Ibidem vol. 190, B. 1898, p. 45—186.

[3]) L. TÜRCK, Vorläufige Ergebnisse von Experimental Untersuchungen zur Ermittelung der Hautsensibilitätsbezirke der einzelnen Rückenmarksnervenpaare. Sitzungsber. der K. K. Akad. der Wissensch. zu Wien 1856, en: Die Hautsensibilitätsbezirke der einzelne Rückenmarksnervenpaare. Aus dem literarischen Nachlasse von weil. Prof. Dr. L. TÜRCK zusammengestellt von Prof. Dr. C. WEDL. Denkschriften der Math. Naturw. Classe der K. Akad. der Wissensch. zu Wien. Bd XXIX, 1869.

[4]) C. WINKLER en G. VAN RIJNBERK, Over functie en bouw van het rompdermatoom. I. Verslagen der K. Akademie v. Wetensch. te Amsterdam 30 Nov. 1901. — II Ibidem 28 Dec. 1901. — III Ibidem 22 Febr. 1902. — IV Ibidem 31 Oct. 1903.

strepen ongeveer aan de gemiddelde dermatoomgrenzen. Bij de zebra schijnt de pigment-overmaat gerangschikt te zijn volgens het schema der intersegmentale sommatie-zones en de daaruit resulteerende teekening kan dus gedefinieerd worden als te bestaan uit intersegmentale overmaat-contrasten. Dit voorbeeld staat niet op zich zelf. Toch is het betrekkelijk zeldzaam. In vele andere gevallen blijkt de pigment-overmaat niet gerangschikt te liggen volgens het uniforme schema der gemiddelde intersegmentale grenzen, maar is zij willekeurig opgehoopt in enkele punten of onderdeelen der segmenten zelve. Zoo vindt men bij talrijke witte huisdieren zwarte vlekken welke naar vorm, ligging en uitbreiding veel overeenkomst vertoonen met wat WINKLER dermatoomcaricaturen genoemd heeft. Zelfs een aanduiding der eigenaardige beteekenis welke het intreepunt der huidzenuw in het hypodermis voor de innervatie schijnt te hebben (maximum en ultimum moriens der kernveldstukken, dermatomen en sensibele huidgebieden in 't algemeen [1]) vindt men in de pigmentatie terug. Zoo schijnen de zwarte stippenrijen van vele haaien, amphibien, slangen en hagedissen naar aantal en ligging ongeveer te beantwoorden aan de serieel gerangschikte intreepunten der dorsale en laterale zenuwtakken.

Nu de defect-contrasten. Bij donkere individuen onzer huisdieren vindt men veelvuldig witte oor- of staartpunten, witte buik, of een witte vlek in de frontale middellijn van den kop, of witte teenen. Dat al deze plaatsen absoluut of relatief *excentrische* gebieden vertegenwoordigen, behoeft geen betoog. Ik beschouw deze verschijnselen dan ook als defect-contrasten in het excentrische gebied van de dermatomen. Van gansch anderen aard zijn de witte vlekken bij konijnen waarop door WINKLER is gewezen en welke uitdrukkingen zijn van segmentale variabiliteit; in de reeks gelijkwaardige, pigment voortbrengende segmenten hebben één of meer die capaciteit verloren; vandaar het defect, dat vorm, ligging en uitbreiding toont van de segmentale analgesien. Een voorbeeld hiervan zijn ook de Lakenveldsche koeien wier wit „dekkleed" over den romp blijkbaar aan een reeks, door kunstmatige teeltkeus, erfelijk pigmentlooze segmenten beantwoordt. Onder deze voorbeelden zijn ook de reeds bovengenoemde witte voeten te vermelden. Bij zwarte honden, paarden, konijnen vindt men dikwijls witte voorvoeten en een witte ster op de borst. Het is duidelijk dat men daarbij met iets meer te doen heeft dan met een excentriciteits-defect. Daarbij is ongetwijfeld in het spel een segmentaal uitvalsverschijnsel.

---

[1]) Over functie etc. Versl. Ak. 31 Oct. 1903. G. VAN RIJNBERK: Over het in centripetale richting afsterven van sensibele huidgebieden. Verslagen der K. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam, 31 Oct. 1903.

Men weet uit de experimenten van WINKLER [1]) en van mij dat de apicale huidsegmenten van de voorpooten (7e en 8e cerv.) uitsluitend bestaan uit de laterale dermatoomstukken; de dorsale stukken zijn verdwenen en de ventrale liggen zeer gereduceerd tegen de ventrale middellijn ter hoogte van het *manubrium sterni*. Deze verhouding beantwoordt volkomen aan die der zooeven beschreven defect-velden. Ik beschouw deze daarom als segmentale defect-contrasten, uitdrukking eener segmentale defect-variabiliteit in het 7e en 8e cervicale segment. Dergelijke gevallen zijn niet zeldzaam, en vaak is de uitbreiding der witte velden van dien aard dat men bv. een defect der 5e en 6e cervicale segmenten naast dat van 't 7e en 8e kan aannemen. Voor de achterste extremiteit wier segmentinnervatie minder goed bekend is, gelden dergelijke verhoudingen.

Het is mij te dezer plaatse niet mogelijk meer over het vraagstuk der segmentale rangschikking der huidpigmentatie mede te deelen. Een uitvoerige arbeid hierover zal spoedig verschijnen. De voorafgaande uiteenzettingen zijn echter voldoende om over de grondgedachte van mijne beschouwingswijze te kunnen oordeelen en om de in de volgende conclusies gegeven samenvatting begrijpelijk te maken, welke ongetwijfeld belang kan hebben voor de geneeskunde, daar zij de groote beteekenis der segmentale innervatie voor het trophisme der huid buiten twijfel stelt en een segmentalen grondslag voor vele pathologische toestanden als *naevus pigmentosus*, *vitiligo* enz. steeds meer waarschijnlijk maakt.

CONCLUSIES.

1. De rangschikking der huidpigmentaties tot *teekening* is bij gewervelde dieren in een groote reeks gevallen de uitdrukking der bijzondere verhoudingen der segmentale huidinnervatie.

2. Bij de „huidteekening" kan men in algemeenen zin drie elementen onderscheiden: de grondkleur, de overmaat-contrasten en de defect-contrasten.

3. Bij dieren met bijna geheel eenkleurige huid kunnen de overmaat-contrasten *zonaal* (dorsaal) of *geïsoleerd* voorkomen.

Deze laatste beantwoorden dan dikwijls:

voor den kop:

a. aan een bepaald centraal zenuwgebied: (trigeminus overmaatcontrast), of van bepaalde punten in die gebieden. (Intreeplaats der zenuw in den hypodermis; overmaat-contrast *ex introitu;* supraorbitaalvlek).

voor de rest van het lichaam:

---

[1]) C. WINKLER en G. VAN RIJNBERK, Over het uitgroeien der laterale velden der rompdermatomen op de caudale afdeeling der bovenste extremiteit. Verslagen der K. Akademie v. Wetenschappen te Amsterdam, 28 Nov. 1903.

b. aan bepaalde geïsoleerde huidsegmenten, meer dan de andere gepigmenteerd, of aan bepaalde onderdeelen van die segmenten (dermatoomcaricaturen; segmentale overmaat-variabiliteit; segmentale overmaat-contrasten).

c. aan zones van intersegmentale summatie (intersegmentaal overmaat-contrast; ruggekruis der ezels).

4. De defect-contrasten kunnen bij bijna geheel eenkleurige dieren *zonaal* (ventraal) of *geïsoleerd* voorkomen. De geïsoleerde defect-contrasten beantwoorden dikwijls:

a. aan bepaalde absoluut of relatief zeer excentrische zenuwgebieden. (Punt van den staart, van de ooren, buikmiddellijn, frontale voorhoofdmiddellijn, teenen; excentrische defect-contrasten).

b. aan bepaalde niet gepigmenteerde huidsegmenten. (Uitvalsverschijnselen; segmentale defectsvariabiliteit, segmentale defect-contrasten).

5. Eimer's type der dwarsgestreepte dieren vervalt in twee ondertypes:

a. dieren met breede, donkere dwarsstrepen, minder talrijk dan de lichaamssegmenten (visschen, sauriers, slangen). Deze breede dwarsstrepen beantwoorden waarschijnlijk aan groepen meer gepigmenteerde segmenten alterneerend met groepen minder gepigmenteerde. (Serieel gerangschikte overdwarsche segmentale overmaat-contrasten).

b. dieren met smalle donkere dwarsstrepen, talrijker dan de lichaamssegmenten (zoogdieren, bijv. zebra's). Deze beantwoorden aan zones van intersegmentale summatie. (Serieel gerangschikte, overdwarsche intersegmentale overmaat-contrasten).

6. Eimer's type der overlangsgestreepte dieren omvat:

a. visschen, waarbij de donkere langstrepen of in lengterijen geordende donkere stippen en vlekken in aantal en ligging schijnen te beantwoorden aan de intreêpunten in den hypodermis van de huidtakken der periphere zenuwen. (Overmaat-contrasten *ex introitu*).

b. amphibien en reptilen. Ook voor deze is de bovenstaande hypothese waarschijnlijk geldig.

c. zoogdieren. Bij de viverridae schijnt het dat de langstreping ontstaan is doordat oorspronkelijk intersegmentaal gelegen vlekrijen tot langstrepen geconflueerd zijn. (Pseudo-langstreping).

7. Eimer's gevlekte type omvat bij de zoogdieren:

a. onregelmatige vlekking. Deze ontstaat door segmentale overmaat- en defect-variabiliteit.

b. eenvormige stippeling. Deze kan men zich soms ontstaan denken door fragmentatie van strepen die in verwante diersoorten doorloopend bestaan (luipaarden).

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN biedt eene mededeeling aan: *„Over eene bepaalde integraal van* KUMMER".

In CRELLE's Journal Bd. 17 heeft KUMMER de waarde van de integraal

$$U_p = \int_0^\infty e^{-x-\frac{b^2}{x}} x^p \, dx$$

bepaald in de onderstelling dat b^2 eene positieve grootheid voorstelt en p een niet geheel getal. Hij vindt:

$$U_p = \Gamma(p+1) f(-p, b^2) + \Gamma(-p-1)\, b^{2p+2} f(p+2, b^2),$$

waarin

$$f(p,x) = 1 + \frac{x}{1!p} + \frac{x^2}{2!p(p+1)} + \frac{x^3}{3!p(p+1)(p+2)} + \ldots$$
$$+ \ldots = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{x^s}{s!p(p+1)..(p+s-1)}.$$

In de volgende bladzijden stellen we ons voor deze integraal te bestudeeren voor het geval dat p een geheel positief getal voorstelt, en tevens aan te toonen dat er een eenvoudig verband bestaat tusschen deze integraal en de integraal

$$V_p = \int_b^\infty e^{-x-\frac{b^2}{x}} x^p \, dx,$$

waarin b ondersteld is positief te zijn.

Het ligt voor de hand om in de integraal van KUMMER te stellen

$$p = n - \varepsilon,$$

aannemende dat n een geheel getal zij en ε eene willekeurig kleine grootheid, en dan de limiet te bepalen voor $\varepsilon = 0$.

Onderzoeken we dus de limiet van

$$U_{n-\varepsilon} = \Gamma(n+1-\varepsilon) f(-n+\varepsilon, b^2) + \Gamma(-n-1+\varepsilon)\, b^{2n+2-2\varepsilon} f(n+2-\varepsilon, b^2)$$

voor $\varepsilon = 0$.

Zij

$$\Gamma(n+1-\varepsilon) = A_0 + A_1\varepsilon + A_2\varepsilon^2 \ldots$$
$$f(-n+\varepsilon, b^2) = \frac{B_0}{\varepsilon} + B_1 + B_2\varepsilon + \ldots$$
$$\Gamma(-n-1+\varepsilon) = \frac{C_0}{\varepsilon} + C_1 + C_2\varepsilon + \ldots$$
$$b^{2n+2-2\varepsilon} = D_0 + D_1\varepsilon + D_2\varepsilon^2 + \ldots$$
$$f(n+2-\varepsilon, b^2) = E_0 + E_1\varepsilon + E_2\varepsilon^2 + \ldots$$

dan is

$$U_{n-\varepsilon} = \frac{A_0B_0 + C_0D_0E_0}{\varepsilon} + [A_1B_0 + A_0B_1 + C_1D_0E_0 + C_0D_1E_0 + C_0D_0E_1) + \cdot$$

en de limiet

$$U_n = A_1B_0 + A_0B_1 + C_1D_0E_0 + C_0D_1E_0 + C_0D_0E_1,$$

want we zullen zien dat

$$A_0B_0 + C_0D_0E_0 = 0.$$

Bepalen we nu de verschillende coëfficienten.

Vooreerst is

$$\Gamma(n+1-\varepsilon) = \Gamma(n+1) - \varepsilon\, \Gamma(n+1)\,\frac{\Gamma'(n+1)}{\Gamma(n+1)} + \ldots$$

of als men stelt

$$\frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)} = \psi\,(x)$$

$$\Gamma(n+1-\varepsilon) = n!\,[1 - \varepsilon\psi\,(n+1) + \ldots]$$

dus

$$A_0 = n!$$
$$A_1 = -\, n!\,\psi\,(n+1).$$

Om B_0 en B_1 te vinden schrijve men

$$f(-n+\varepsilon, b^2) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{b^{2s}}{s!(-n+\varepsilon)(-n+1+\varepsilon)\ldots(-n+s-1+\varepsilon)} +$$

$$+ \frac{1}{\varepsilon}\sum_{s=0}^{\infty} \frac{b^{2n+2+2s}}{(n+s+1)!(-n+\varepsilon)(-n+1+\varepsilon)\ldots(-1+\varepsilon)(1+\varepsilon)\ldots(s+\varepsilon)}$$

Zij nu

$$\frac{1}{(-n+\varepsilon)(-n+1+\varepsilon)\ldots(-1+\varepsilon)(1+\varepsilon)\ldots(s+\varepsilon)} = \lambda(\varepsilon) = \lambda(0)\left[1 + \varepsilon\,\frac{\lambda'(0)}{\lambda(0)} + \ldots\right]$$

dan vindt men gemakkelijk

$$\lambda\,(0) = \frac{(-1)^n}{n!s!}$$

en

$$\frac{\lambda'(0)}{\lambda(0)} = \frac{1}{n} + \frac{1}{n-1} + \ldots + \frac{1}{1} - \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \ldots + \frac{1}{s}\right) = \psi(1+n) - \psi(1+s)$$

derhalve

$$B_0 = \frac{(-1)^n\, b^{2n+2}}{n!}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{b^{2s}}{s!\,(n+s+1)!} = \frac{(-1)^n b^{2n+2}}{n!\,(n+1)!}\,f(n+2, b^2)$$

$$B_1 = \frac{1}{n!}\sum_{s=0}^{n}\frac{(-1)^s(n-s)!}{s!}\,b^{2s} + \frac{(-1)^n b^{2n+2}}{n!\,(n+1)!}\,\psi(1+n)f(n+2,b^2) -$$

$$-\,(-1)^n\,\frac{b^{2n+2}}{n!}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{\psi(1+s)b^{2s}}{s!(n+s+1)!}.$$

Voor de bepaling van C_0 en C_1 heeft men

$$\Gamma(-n-1+\varepsilon)=\frac{1}{-n-1+\varepsilon}\,\Gamma(-n+\varepsilon)$$

$$\Gamma(-n+\varepsilon)=\frac{1}{-n+\varepsilon}\,\Gamma(-n+1+\varepsilon)$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\Gamma(-2+\varepsilon)=\frac{1}{-2+\varepsilon}\,\Gamma(-1+\varepsilon)$$

$$\Gamma(-1+\varepsilon)=\frac{1}{-1+\varepsilon}\,\Gamma(\varepsilon)$$

dus

$$\Gamma(-n-1+\varepsilon)=\frac{(-1)^{n+1}}{(n+1-\varepsilon)(n-\varepsilon)\dots(2-\varepsilon)(1-\varepsilon)}\,\Gamma(\varepsilon).$$

Stel nu

$$\frac{1}{(n+1-\varepsilon)(n-\varepsilon)\dots(2-\varepsilon)(1-\varepsilon)}=\mu(\varepsilon)=\mu(0)\left[1+\varepsilon\frac{\mu'(0)}{\mu(0)}+\dots\right]$$

dan is

$$\mu(0)=\frac{1}{(n+1)!}$$

$$\frac{\mu'(0)}{\mu(0)}=\frac{1}{n+1}+\frac{1}{n}+\dots+\frac{1}{2}+1=\psi(n+2)-\psi(1)$$

terwijl

$$\Gamma(\varepsilon)=P(\varepsilon)+Q(\varepsilon)$$

$$=\frac{1}{\varepsilon}-\frac{1}{1+\varepsilon}+\frac{1}{2!}\frac{1}{2+\varepsilon}-\frac{1}{3!}\frac{1}{3+\varepsilon}+\dots+Q(\varepsilon)$$

$$=\frac{1}{\varepsilon}+Q(0)-1+\frac{1}{2!2}-\frac{1}{4!3}+\frac{1}{4!4}-\dots$$

Merkt men nu op dat

$$Q(0)=\int_1^\infty\frac{e^{-x}}{x}\,dx=-\int_0^{e^{-1}}\frac{dy}{lgy}=-li(e^{-1})$$

en dat uit de bekende formule

$$li(e^{-x})=-\psi(1)+lgx-x+\frac{x^2}{2!2}-\frac{x^2}{3!3}+\frac{x^4}{4!4}-\dots$$

volgt

$$li(e^{-1})=-\psi(1)-1+\frac{1}{2!2}-\frac{1}{3!3}+\frac{1}{4!4}-\dots$$

dan blijkt dat

$$\Gamma(\varepsilon)=\frac{1}{\varepsilon}+\psi(1)+\dots$$

waaruit volgt

$$C'_0 = \frac{(-1)^{n+1}}{(n+1)!}$$
$$C'_1 = \frac{(-1)^{n+1}}{(n+1)!}\psi(n+2).$$

Voorts is

$$b^{2n+2-2\varepsilon} = b^{2n+2}(e^{lgb})^{-2\varepsilon} = b^{2n+2}[1-2\varepsilon lgb + \ldots]$$

dus

$$D_0 = b^{2n+2}$$
$$D_1 = -2b^{2n+2}lgb$$

en eindelijk

$$f(n+2-\varepsilon,b^2) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{b^{2s}}{s!(n+2-\varepsilon)(n+3-\varepsilon)\ldots(n+s+1-\varepsilon)}.$$

Stelt men hierin weer

$$\frac{1}{(n+2-\varepsilon)(n+3-\varepsilon)\ldots(n+s+1-\varepsilon)} = \nu(\varepsilon) = \nu(0)\left[1+\varepsilon\frac{\nu'(0)}{\nu(0)}+\ldots\right]$$

dan vindt men

$$\nu(0) = \frac{1}{(n+2)(n+3)\ldots(n+s+1)}$$
$$\frac{\nu'(0)}{\nu(0)} = \frac{1}{n+2}+\frac{1}{n+3}+\ldots\frac{1}{n+s+1} = \psi(n+s+2)-\psi(n+2)$$

zoodat

$$E_0 = f(n+2,b^2)$$
$$E_1 = -\psi(n+2)f(n+2,b^2) + \sum_{s=0}^{\infty}\frac{\psi(n+s+2)b^{2s}}{s!(n+2)\ldots(n+s+1)}.$$

Met behulp dezer waarden vindt men

$$A_0 B_0 + C_0 D_0 E_0 = 0$$
$$A_1 B_0 + A_0 B_1 = \sum_{s=0}^{n}(-1)^s\frac{(n-s)!}{s!}b^{2s} - (-1)^n b^{2n+2}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{\psi(1+s)\,b^{2s}}{s!\,(n+s+1)!}$$
$$C_1 D_0 E_0 + C_0 D_1 E_0 + C_0 D_0 E_1 =$$
$$= \frac{(-1)^n}{(n+1)!}b^{2n+2}\left[2\,lg\,b\,f(n+2,b^2) - \sum_{s=0}^{\infty}\frac{\psi(n+s+2)\,b^{2s}}{s!(n+2)(n+3)\ldots(n+s+1)}\right]$$

derhalve

$$U_n = \sum_{s=0}^{n}(-1)^s\frac{(n-s)!}{s!}b^{2s} +$$
$$+(-1)^n b^{2n+2}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{b^{2s}}{s!\,(s+n+1)!}[2lg\,b - \psi(1+s) - \psi(n+s+2)]\ldots(1)$$

Gaan we nu U_n op andere wijze bepalen, om dit resultaat een anderen vorm te geven. Daartoe differentieeren we de vergelijking

$$U_n = \int_0^{\infty} e^{-x-\frac{b^2}{x}}x^n\,dx$$

dan komt

$$-\frac{1}{2b}\frac{dU_n}{db}=\int_0^\infty e^{-x-\frac{b^2}{x}}x^{n-1}\,dx. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

$$-\frac{1}{2b}\frac{d^2U_n}{db^2}+\frac{1}{2b^2}\frac{dU_n}{db}=-2b\int_0^\infty e^{-x-\frac{b^2}{x}}x^{n-2}\,dx.$$

Uit de identiteit

$$x^n\,d\left(e^{-x-\frac{b^2}{x}}\right)=-e^{-x-\frac{b^2}{x}}x^n\,dx+b^2\,e^{-x-\frac{b^2}{x}}x^{n-2}\,dx$$

leidt men verder, door integratie tusschen de grenzen 0 en ∞, af

$$-n\int_0^\infty e^{-x-\frac{b^2}{x}}x^{n-1}\,dx=-\int_0^\infty e^{-x-\frac{b^2}{x}}x^n\,dx+b^2\int_0^\infty e^{-x-\frac{b^2}{x}}x^{n-2}\,dx$$

derhalve vindt men voor U_n de differentiaalvergelijking

$$\frac{d^2U_n}{db^2}-\frac{2n+1}{b}\frac{dU_n}{db}-4\,U_n=0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Deze differentiaalvergelijking vindt men ook wanneer men in de vergelijking

$$\frac{d^2v}{dx^2}+\frac{1}{x}\frac{dv}{dx}+\left(1-\frac{(n+1)^2}{x^2}\right)v=0$$

van Bessel, stelt $x=2i\,b$ en $v=\frac{U_n}{b^{n+1}}$,

derhalve is

$$U_n=b^{n+1}\left[A\,I^{n+1}(2i\,b)+B\,Y^{n+1}(2i\,b)\right].$$

Om nu de constanten A en B behoorlijk te bepalen merk ik op dat de integraal U_n voor $b=0$ gelijk is aan $n!$ en voor $b=\infty$ verdwijnt.

Voorts is

voor $b=0$ $\qquad b^{n+1}\,I^{n+1}(2i\,b)=0,$

„ „ $\qquad b^{n+1}\,Y^{n+1}(2i\,b)=-(-i)^{n+1}\,\frac{n!}{\pi},$

voor $b=\infty$ $\qquad b^{n+1}\,I^{n+1}(2i\,b)=\frac{b^{n+1}}{2\sqrt{\pi b}}\,e^{2b+\frac{(n+1)i\pi}{2}}$

„ „ $\qquad b^{n+1}\,Y^{n+1}(2i\,b)=\frac{b^{n+1}}{2\sqrt{\pi b}}\,e^{2b+\frac{(n+2)i\pi}{2}}$

derhalve is

$$\pi = -(-i)^{n+1} B$$

$$o = A + B e^{\frac{i\pi}{2}}$$

zoodat

$$U_n = \pi i^{n+2} b^{n+1} [I^{n+1}(2ib) + i\, Y^{n+1}(2ib)] = \pi i^{n+2} b^{n+1} H_1^{n+1}(2ib)\ ^{1)} \quad ..(3)$$

De overeenstemming van deze waarde met de waarde (1) is gemakkelijk aan te toonen. Immers volgens definitie is

$$\pi\, Y^{n+1}(2ib) = 2\, I^{n+1}(2ib)\left(lg\, b + \frac{i\pi}{2}\right) - \left(\frac{1}{ib}\right)^{n+1} \sum_{s=0}^{n} \frac{(-1)^s (n-s)!}{s!} b^{2s} -$$

$$-(ib)^{n+1} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{b^{2s}}{s!\,(s+n+1)!} [\psi(s+1) + \psi(s+n+2)]$$

waaruit volgt, zoo men vermenigvuldigt met $i^{n+3} b^{n+1}$

$$\pi i^{n+2} b^{n+1} [I^{n+1}(2ib) + i\, Y^{n+1}(2ib)] = 2 i^{n+3} b^{n+1}\, lg\, b\, I^{n+1}(2ib) +$$

$$+ \sum_{s=0}^{n} \frac{(-1)^s (n-s)!}{s!} b^{2s} - (-1)^n b^{2n+2} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{b^{2s}}{s!(s+n+1)!} [\psi(s+1) + \psi(s+n+2)].$$

Stellen wij hierin

$$I^{n+1}(2ib) = (ib)^{n+1} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{b^{2s}}{s!\,(s+n+1)!}$$

dan gaat het tweede lid der vorige vergelijking juist over in het tweede lid der vergelijking (1).

Onderzoeken we nu

$$V_n = \int_b^{\infty} e^{-x-\frac{b^2}{x}} x^n dx \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

dan kan men ook hier gemakkelijk eene differentiaalvergelijking vinden waaraan deze integraal voldoet. Door differentiatie toch vindt men

$$-\frac{1}{2b}\frac{dV_n}{db} = \int_b^{\infty} e^{-x-\frac{b^2}{x}} x^{n-1} dx + \frac{1}{2} b^{n-1} e^{-2b} \quad . \; . \; . \; . \quad (b)$$

$$-\frac{1}{2b}\frac{d^2 V_n}{db^2} + \frac{1}{2b^2}\frac{dV^n}{db} =$$

$$= -2b \int_b^{\infty} e^{-x-\frac{b^2}{x}} x^{n-2} dx - 2b^{n-1} e^{-2b} + \frac{n-1}{2} b^{n-2} e^{-2b} \quad . \; . \quad (c)$$

terwijl de integratie van de identiteit

$$x^n d\left(e^{-x-\frac{b^2}{x}}\right) = -e^{-x-\frac{b^2}{x}} x^n dx + b^2 e^{-x-\frac{b^2}{x}} x^{n-2} dx$$

---

1) Nielsen, Handbuch der Cylinderf. p. 16.

tusschen de grenzen b en ∞ oplevert

$$-b^n e^{-2b} - n\int_b^\infty e^{-x-\frac{b^2}{x}} x^{n-1}dx = -\int_b^\infty e^{-x-\frac{b^2}{x}} x^n dx + b^2\int_b^\infty e^{-x-\frac{b^2}{x}} x^{n-2}dx.$$

Men vindt dus voor V_n de differentiaalvergelijking

$$\frac{d^2 V_n}{db^2} - \frac{2n+1}{b}\frac{dV_n}{db} - 4V_n = (n+1)b^{n-1}e^{-2b}. \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Schrijft men nu de vergelijkingen (a) en (b)

$$\frac{dU_n}{db} = -2b\,U_{n-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

en

$$\frac{dV_n}{db} = -2b\,V_{n-1} - b^n e^{-2b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

dan volgt uit (6) en (2) gemakkelijk

$$U_n = -\frac{b}{2}\frac{dU_{n-1}}{db} + n\,U_{n-1}$$

en evenzoo uit (7) en (5)

$$V_n = -\frac{b}{2}\frac{dV_{n-1}}{db} + n\,V_{n-1} + \frac{b^n}{2}e^{-2b}.$$

Uit de beide laatste vergelijkingen leidt men nu de recurrente betrekking af

$$V_n - \tfrac{1}{2}U_n = -\frac{b}{2}\frac{d}{db}[V_{n-1} - \tfrac{1}{2}U_{n-1}] + n[V_{n-1} - \tfrac{1}{2}U_{n-1}] + \frac{b^n}{2}e^{-2b} \,.\,. (8)$$

waardoor men de bepaling van $V_n - \frac{1}{2}U_n$ kan terugbrengen tot die van $V_0 - \frac{1}{2}U_0$.

Bepalen we nu de waarde van $V_0 - \dfrac{1}{2}U_0$. Daartoe gaan we uit van de vergelijking (c); voor $n = 0$ wordt deze

$$-\frac{1}{2b}\frac{d^2V_0}{db^2} + \frac{1}{2b^2}\frac{dV_0}{db} = -2b\int_b^\infty e^{-x-\frac{b^2}{x}}\frac{dx}{x^2} - \frac{2}{b}e^{-2b} - \frac{1}{2b^2}e^{-2b}.$$

Vervangt men in de integraal die hierin voorkomt x door $\dfrac{b^2}{z}$ dan vindt men

$$\int_b^\infty e^{-x-\frac{b^2}{x}}\frac{dx}{x^2} = \frac{1}{b^2}\int_0^b e^{-z-\frac{b^2}{z}}dz = \frac{1}{b^2}(U_0 - V_0),$$

waarmede de vorige vergelijking wordt

$$U_0 = \frac{1}{4}\frac{d^2V_0}{db^2} - \frac{1}{4b}\frac{dV_0}{db} + V_0 - e^{-2b}\left(1 + \frac{1}{4b}\right).$$

Trekt men hiervan af volgens (5)

$$O = \frac{1}{4}\frac{d^2 V_0}{db^2} - \frac{1}{4b}\frac{d V_0}{db} - V_0 - \frac{e^{-2b}}{4b},$$

dan komt

$$V_0 - \frac{1}{2} U_0 = \frac{1}{2} e^{-2b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Met behulp van de verg. (8) vindt men nu terstond

$$V_1 - \frac{1}{2} U_1 = \left(b + \frac{1}{2}\right) e^{-2b}$$

$$V_2 - \frac{1}{2} U_2 = \left(\frac{3b^2}{2} + 2b + 1\right) e^{-2b}$$

$$V_3 - \frac{1}{2} U_3 = (2b^3 + 5b^2 + 6b + 3)\, e^{-2b}$$

$$V_4 - \frac{1}{2} U_4 = \left(\frac{5}{2} b^4 + 10b^3 + 21b^2 + 25b + 12\right) e^{-2b}$$

waarin men gemakkelijk de volgende wet ontdekt

$$V_n - \frac{1}{2} U_n = \frac{1}{2}\left[\frac{(n+1)!}{n!} b^n + \frac{1!(n+2)!}{3!(n-1)!} b^{n-1} + \frac{2!(n+3)!}{5!(n-2)!} b^{n-2} + .. + n!\right] e^{-2b} \ldots (10)$$

Uit vergelijking (8) en deze blijkt dat $V_{n+1} - \frac{1}{2} U_{n+1}$ dezelfde wet volgt, dus is de betrekking (10) juist.

Dierkunde. — De Heer Weber biedt eene mededeeling aan van den Heer Sydney J. Hickson, Professor of Zoology in the Victoria University of Manchester. „*On a new species of Corallium from Timor.*

(Mede aangeboden door den Heer G. C. J. Vosmaer).

The species of corals included in the family Coralliidae have been arranged by systematists in the four genera, *Corallium, Pleurocorallium, Hemicorallium* and *Pleurocoralloides.*

The genus *Hemicorallium* of Gray was merged with *Pleurocorallium* by Ridley in 1882 and quite recently Kishinouye has called attention to the difficulty there is in maintaining the distinction between *Pleurocorallium* and *Corallium.*

One of the principal characters of *Pleurocorallium* is the presence in the coenenchym of peculiar twinned spicules which Ridley calls "opera-glass" shaped spicules. These "opera-glass" shaped spicules are not supposed to occur in the genus *Corallium.* Whether future investigations will support the view of Kishinouye or not is a

question which need not be considered here but the absence of "opera-glass" shaped spicules in the specimen about to be described justifies its position in the genus *Corallium*, that is, to the genus that includes *Corallium nobile* the precious coral of the Mediterranean sea and the seas of the Cape Verde islands and *Corallium japonicum* one of the precious corals of the Japanese seas.

Before proceeding .o a description of the new species a few words may be written concerning the geographical distribution of the family. *Corallium nobile* occurs in the Mediterranean sea and off the Cape Verde islands. Some species attributed to the genus *Pleurocorallium* occur off the island Madeira and quite recently a specimen of *Pseudocorallium johnsoni* has been dredged off the coast of Ireland.

Off the coast of Japan occurs *Corallium japonicum* and several species which would be included on the old system in the genus *Pleurocorallium* but are referred to the genus *Corallium* by KISHINOUYE.

Isolated specimens of Coralliidae were also obtained off Banda in 200 fathoms, the Ki islands 140 fathoms and Prince Edward Island 310 fathoms by the Challenger and there is a doubtful record of a specimen of *Pleurocorallium secundum* from the Sandwich islands. Fisheries of more or less importance have been carried on in the Mediterranean Sea, off the Cape Verde Islands and off the coast of Japan but there is not, I believe, any historical record of a systematic fishery for precious coral in any other part of the world.

In 1901 the value of the coral obtained off the coast of Japan was over £ 50.000 and it is a fact of considerable interest that a large part of this was exported by the Japanese to Italy.

The coral Fishery of Japan is of very recent growth for in the time of the Daimyos the collection and sale of coral was prohibited, and it was not until the time of the Meji reform 1868 that it began to assume important dimensions.

That the Japanese of old times valued the precious coral is shown in the numerous "Netsukes" and other ornaments which are decorated with it; but the origin of this coral is not definitely known.

On many of the Netsukes the coral is represented in the hands of darkskinned fishermen, "Kurombo"; never in the hands or nets of the Japanese.

Now the art of Japan is quite sufficiently accurate to prove that the Kurombo were not Ainos nor Japanese, nor Malays nor Europeans; but the curly-hair, the broad noses and other features that are consistently shown render it almost certain that the Kurombo were Melanesians or Papuans.

The only regions where such folk live that have hitherto yielded

specimens of precious coral are the Banda seas. As already mentioned the Challenger discovered precious coral in deep water off the Banda and Ki islands but the specimens were "dead" and it was consequently impossible to determine definitely to what species they belong but they were referred by Ridley to the species *Pleurocorallium secundum*.

In the material that was kindly sent to me by Prof. MAX WEBER from the rich collections of H. M. SIBOGA there were a few small pieces of a beautiful coral which I recognised at once to be a Coralliid. There can be no doubt that it was alive when captured by the dredge and it reached me, not fully expanded, but in a good state of preservation.

The locality of this find was station 280 i. e. at a depth of 1224 metres in the middle of the strait that separates the E. end of the island of Timor from the small island Lette or in other words on the Southern boundary of the Banda Sea.

The axis of this coral is covered with very little or hardly any crust, is apparently as hard as the best Italian coral and is of a good colour although a little darker than that which is regarded by the jewellers as the best quality.

The discovery of this specimen suggests that the dark skinned "Kurombo" fisherman that supplied the ancient Japanese jewellers with their precious coral lived some where within the region of Timor. It is of course improbable that they were able to fish in such a great depth as 1224 metres but as the species of *Corallium* range in depth from 10 fathoms to several hundred fathoms, it is quite possible that they had knowledge of shallow waters off their coast where the coral grew abundantly.

It is not for me to suggest that there is a prospect of a valuable coral fishery in the Banda seas; but now that it is known that livig precious coral does occur in deep water in this region of the world it would not be a matter of surprise to scientific men if it were subsequently found at depths sufficiently shallow to be obtained by ordinary fishing boats.

The specimen obtained by the Siboga does not agree exactly with any known Coralliidae in those characters which are used by systematists for the separation of species and it is necessary to find a new name for it, and I should like with Her royal permission to name it *Corallium reginae* in honour of Her Majesty the Queen of Holland whose interest in Zoological Science in general and in the researches of H. M. Siboga in particular has been manifested on more than one occasion.

The specimen agrees with other species of the genus *Corallium* in the absence of the curious "opera glass" shaped spicules and the presence of spicules of the octoradiate type only in the general coenenchym.

It differs from *Corallium* and agrees with many species referred to the genus *Pleurocorallium* in having the branches arranged principally in one plane and the zooids scattered irregularly on one face or surface of this plane.

The autozooids are indicated by well-defined verrucae projecting about 1—5 m.m. from the general surface of the coenenchym. These verrucae are large as compared with other species being about 1—4 m.m. in diameter. The coenenchym is thin and the axis hard and either not marked or very faintly marked in some places by longitudinal striations.

The base of the main stem of the specimen is 6 m.m. in diameter and the primary branches are 4—5 m.m. in diameter.

Some further particulars concerning the anatomy of the species will be described with illustrations in a future publication. For the present the diagnosis of the species given above is sufficient. Before concluding this preliminary note I have, with very great regret, to record that on Sept. 22nd a fire broke out in my laboratory and some portions of the specimen were seriously burned and scorched. Fortunately there is still a considerable fragment that appears to be uninjured.

Wiskunde. — De Heer Kluyver doet eene mededeeling over: „*Een vraagstuk van meetkundige waarschijnlijkheid*".

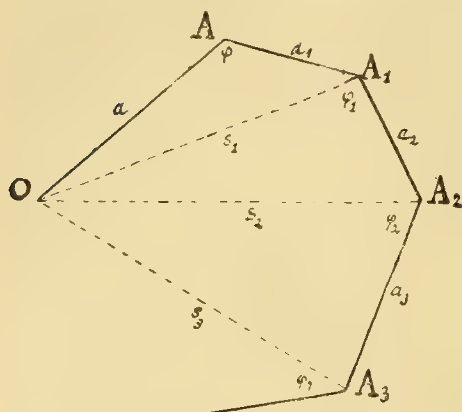
Het volgende vraagstuk werd onlangs (Nature, 27 July) gesteld door prof. Pearson.

"A man starts from a point O, and walks l yards in a straight line; he then turns through any angle whatever and walks another l yards in a second straight line. He repeats this process n times. I require the probability that after these n stretches he is at a distance between r and $r + dr$ from his starting point O." [1])

Ik vind, dat de algemeene oplossing van dit vraagstuk berust op de theorie der functies van Bessel, in het bijzonder dat die oplossing

[1]) Sedert (Nature, 20 August) deelde prof. Pearson mede, dat de oplossing voor zeer groote waarden van n reeds in beginsel voorkwam in eene verhandeling over het geluid van Lord Rayleigh.

in sommige gevallen de waarde doet vinden van zekere bepaalde integralen, die van deze functies afhangen.



Laat $OAA_1A_2A_3 \ldots A_{n-1}$ zijn de gebroken lijn, waarvan de n segmenten niet alle even lang behoeven te zijn. Dan is de vorm der figuur, niet hare ligging in het vlak, geheel bepaald door de lengten $a, a_1, a_2, \ldots a_{n-1}$ der segmenten en door de grootte der hoeken $\varphi, \varphi_1, \ldots \varphi_{n-2}$ gevormd aan het beginpunt van elk segment a_k door het segment zelf en door den voerstraal $OA_{k-1} = s_{k-1}$.

In elk hoekpunt kiest de zwerver zijne nieuwe richting geheel naar willekeur; daardoor hebben voor elken hoek φ_k alle waarden tusschen 0 en 2π gelijke kans, en de waarschijnlijkheid, dat die hoeken in volgorde gelegen zijn in de vakken $\varphi_k, \varphi_k + d\varphi_k$, is gelijk aan het product

$$\frac{1}{(2\pi)^{n-1}} d\varphi\, d\varphi_1 \ldots d\varphi_{n-2}.$$

Als wij dit product integreeren over een gebied, bepaald door de voorwaarde, dat de n^{de} voerstraal s_{n-1} kleiner blijft dan een gegeven afstand c, zal de uitkomst zijn de verlangde waarschijnlijkheid $W_n(c\,; aa_1a_2 \ldots a_{n-1})$, dat het eindpunt van den weg ligt binnen een afstand c van het beginpunt O.[1])

De integratie wordt minder ingewikkeld, als men op de gebruikelijke wijze een discontinuen factor invoert. Eene functie $T(\varphi, \varphi_1, \ldots \varphi_{n-2})$ kiezende van dien aard, dat zij nul wordt voor $s_{n-1} > c$ en gelijk één is voor $s_{n-1} < c$, kan men elk der veranderlijken φ_k het geheele vak van 0 tot 2π laten doorloopen, en heeft men

$$W_n(c\,; aa_1 \ldots a_{n-1}) = \frac{1}{(2\pi)^{n-1}} \int_0^{2\pi}\!\!\int_0^{2\pi} \ldots \int_0^{2\pi} d\varphi\, d\varphi_1 \ldots d\varphi_{n-2}\, T(\varphi, \varphi_1, \ldots \varphi_{n-2}).$$

Voor de functie T kan men de discontinue integraal van WEBER nemen, dat wil zeggen, men kan stellen

---

[1]) In het geval $n = 2$ heeft men, in de onderstelling $a + a_1 > c > a - a_1$, $W_2(c\,; aa_1) = \frac{1}{\pi}\, bgcos\, \frac{a^2 + a_1^2 - c^2}{2aa_1}$. Van zelf wordt W_2 gelijk één voor $c > a + a_1$, en de waarschijnlijkheid is nul voor $a - a_1 > c$.

$$T(\varphi,\varphi_1,\ldots\varphi_{n-2}) = c\int_0^\infty J_1(uc)J_0(us_{n-1})du,$$

daar deze integraal nul is of één, naar gelang $s_{n-1} > c$ of $s_{n-1} < c$ is.

De keus van den factor T maakt eene ingrijpende herleiding mogelijk.

Als men de zijde c van een driehoek beschouwt als eene functie van de zijden a en b en van den ingesloten hoek C, geldt de betrekking

$$J_0(ua)\,J_0(ub) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} J_0(uc)\,dC,$$

en deze formule kan herhaaldelijk worden toegepast om de integraal $W_n(c\,;aa_1\ldots a_{n-1})$ te herleiden.

Op deze wijze heeft men achtereenvolgens

$$J_0(us_{n-2})\,J_0(ua_{n-1}) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} J_0(us_{n-1})\,d\varphi_{n-2}\,,$$

$$J_0(us_{n-3})\,J_0(ua_{n-2}) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} J_0(us_{n-2})\,d\varphi_{n-1}\,,$$

. . . .

$$J_0(ua)\,J_0(ua_1) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} J_0(us_1)\,d\varphi\,,$$

en dientengevolge

$$W_n(c\,;aa_1\ldots a_{n-1}) = c\int_0^\infty J_1(uc)\,J_0(ua)\,J_0(ua_1)\ldots J_0(ua_{n-1})\,du.$$

Uit deze uitkomst valt op te maken, dat de gevraagde waarschijnlijkheid is van tamelijk ingewikkelden aard. De $n+1$ functies J zijn schommelende functies en wisselen van teeken op eene onregelmatige wijze, als de veranderlijke u aangroeit. Daarom wordt zelfs eene benaderde waarde van de integraal niet gemakkelijk gevonden, en als eene oplossing van het vraagstuk van Pearson is die integraal weinig geschikt om aan de eischen van den steller van dat vraagstuk te voldoen.

Van een wiskundig standpunt kan aan de integraal eenig belang worden toegekend. Inderdaad, als men de integraal beschouwt als eene functie van c, blijkt het dadelijk, dat deze functie is eindig en doorloopend voor alle bestaanbare waarden van c, en dat hetzelfde geldt voor een bepaald aantal afgeleiden naar c, maar een nader

onderzoek toont aan, dat deze analytische uitdrukking, hoe regelmatig ook gevormd, in verschillende vakken verschillende analytische functies weergeeft.

Om deze bewering te staven, heeft men alleen in het oog te houden, dat de integraal beteekent de waarschijnlijkheid, naar welke in het vraagstuk van PEARSON wordt gevraagd. Om die reden weet men van te voren, dat de integraal is positief en toenemende met c, maar dat zij nooit grooter wordt dan de eenheid, welke bovenste grens werkelijk bereikt wordt, zoodra c grooter wordt dan $a + a_1 + \ldots + a_{n-1}$. En voorts, indien men onderstelt $a > a_1 + a_2 + \ldots + a_{n-1}$, kan voor kleine waarden van c de ongelijkheid $a > c + a_1 + a_2 \ldots + a_{n-1}$ mogelijk zijn. En als deze ongelijkheid geldt, zal de zwerver van het vraagstuk van PEARSON noodzakelijk geraken buiten den cirkel met straal c, en de waarschijnlijkheid is nul.

Aldus heeft men door de oplossing van het vraagstuk gevonden

$$\left.\begin{array}{l} c > a + a_1 \ldots + a_{n-1} \;,\ldots 1 \\ a > c + a_1 \ldots + a_{n-1} \;,\ldots 0 \end{array}\right\} = c \int_0^\infty J_1(uc)\, J_0(ua)\, J_0(ua_1) \ldots J_0(ua_{n-1})\, du,$$

geheel onafhankelijk van het aantal der J_0-functies, en daarmede is aangetoond, dat de doorloopende analytische uitdrukking niet als één analytische functie mag worden opgevat.

Hetzelfde geldt nog voor waarden van c, die niet aan eene der bovenstaande ongelijkheden voldoen, ook al is dan de integraal doorloopend met c veranderende.

Zoo men bijv. in het geval $n = 3$, de drie segmenten $a > a_1 > a_2$ dusdanig aanneemt, dat een driehoek met deze lijnen tot zijden mogelijk is, bestaat er aanleiding om uit de ondoorloopendheden der eerste afgeleide te besluiten, dat in ieder der volgende vakken

$$\begin{array}{llll} I & a_1 + a_2 - a > c > 0 & IV & a + a_1 + a_2 > c > a + a_1 - a_2 \\ II & a - a_1 + a_2 > c > a_1 + a_2 - a & V & c > a + a_1 + a_2 \\ III & a + a_1 - a_2 > c > a - a_1 + a_2 & & \end{array}$$

eene afzonderlijke analytische functie door de integraal wordt aangegeven.

Eenige andere opmerkingen kan men maken.

Door te integreeren bij gedeelten vindt men

$$W_n(c; aa_1 \ldots a_{n-1}) = 1 - a \int_0^\infty J_1(ua)\, J_0(uc)\, J_0(ua_1) \ldots J_0(ua_{n-1})\, du$$

$$- a_1 \int_0^\infty J_1(ua_1)\, J_0(ua)\, J_0(uc) \ldots J_0(ua_{n-1})\, du$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

of wat hetzelfde is

$$1 = W_n(c; aa_1 \ldots a_{n-1}) + W_n(a; ca_1 \ldots a_{n-1}) + W_n(a_1; ac \ldots a_{n-1}) + \ldots\ldots$$

Als men beide leden door $n+1$ deelt, kan aan de komende vergelijking de volgende beteekenis worden gegeven: Als van $n+1$ gelijke of ongelijke rechte segmenten er naar willekeur n worden uitgekozen, om daarmede eene gebroken lijn te vormen volgens de regels van het vraagstuk van PEARSON, is de kans gelijk aan $\frac{1}{n+1}$, dat de sluitzijde van die gebroken lijn kleiner zal zijn, dan het niet gekozen segment.

En uit dezelfde vergelijking volgt in het zeer bijzondere geval: $c = a = a_1 \ldots = a_{n-1}$

$$W_n(a; a^n) = \frac{1}{n+1},$$

en derhalve: De zwerver van het vraagstuk van PEARSON heeft, zoo hij n gelijke segmenten doorloopt, de kans $\frac{1}{n+1}$, dat zijn afstand tot zijn uitgangspunt geringer is dan de lengte van één segment.

Voor het meest algemeene geval kan ik geen practisch bruikbare oplossing geven; iets echter kan er gedaan worden in het geval: n zeer groot, alle segmenten gelijk, dat reeds door Lord RAYLEIGH werd behandeld.

Stellende $na = L$, $c = \frac{L}{a}$, heeft men

$$W_n(c; a^n) = W_n(c/L) = \int_0^\infty J_1(u)\, J_0\left(\frac{ua}{n}\right)^n du.$$

Indien men nu de gewone machtreeks voor $J_0\left(\frac{ua}{n}\right)$ in de n^{de} macht brengt, verkrijgt men

$$J_0\left(\frac{ua}{n}\right)^n = 1 + \sum_{k=1}^{k=\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \cdot \left(\frac{ua}{2}\right)^{2k} \cdot \frac{S_k(n)}{k!\, n^{2k}},$$

waarin $S_k(n)$ geschreven is voor de som der tweedemachten van de coëfficiënten der ontwikkeling $(u_1 + u_2 + \ldots u_n)^k$, zoodat

$$\frac{S_1(n)}{1!\, n^2} = \frac{1}{n}, \quad \frac{S_2(n)}{2!\, n^4} = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{2n^3}, \quad \frac{S_3(n)}{3!\, n^6} = \frac{1}{n^3} - \frac{3}{2n^4} + \frac{2}{3n^5}.$$

In het algemeen, aannemende, dat n zeer groot is, kan men bij benadering stellen

$$\frac{S_k(n)}{k!\, n^{2k}} = \frac{1}{n^k},$$

en dit invoegende, vindt men, dat deze benadering leidt tot de onderstelling

$$J_0\left(\frac{ua}{n}\right)^n = e^{-\frac{u^2\alpha^2}{4n}}.$$

Voor kleine waarden van u is de benadering vrij goed, Het is waar, dat beide functies zich geheel verschillend gedragen, als u zeer groot wordt, maar daar zij tamelijk snel tot nul afnemen, kan het werkelijk bedrag van hun verschil verwaarloosd worden. In het bijzonder vindt men, dat de integraal

$$\int_n^\infty J_1(u)\, J_0\left(\frac{ua}{n}\right)^n du$$

van eene orde van kleinheid is zeker hooger dan die van de uitdrukking

$$\frac{2n}{n-2}\cdot\left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{n+1}{2}}\cdot\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{n}{2}},$$

terwijl de orde van kleinheid van de integraal

$$\int_n^\infty J_1(u) e^{-\frac{u^2\alpha^2}{4n}} du$$

overeenstemt met die van de uitdrukking

$$e^{-\frac{1}{4}\alpha^2 n}\,(J_0(n)-J_0(q)),\ q > n.$$

Indien derhalve a slechts eenigermate grooter is dan de eenheid, kunnen deze beide integralen niet noemenswaard verschillen en kunnen wij stellen

$$W_n(c/L) = \int_0^\infty J_1(u) e^{-\frac{u^2\alpha^2}{4n}} du = 1 - e^{-\frac{n}{\alpha^2}} = 1 - e^{-n\frac{c^2}{L^2}}.$$

Uit deze uitkomst blijkt, dat $W_n(c/L)$ voor n zeer groot altijd bijna één bedraagt. De zwerver, een zeer groot aantal zeer korte segmenten doorloopende, zal bijna zeker in de omgeving van zijn uitgangspunt aankomen.

Als men stelt $c = \frac{1}{n} L$, vindt men $W_n(c/L) = 1 - e^{-\frac{1}{n}} = \frac{1}{n} - \frac{1}{2n^2} \ldots$, eene uitkomst, die maar weinig van de juiste waarde $\frac{1}{n+1}$ verschilt.

Terugkeerende tot de algemeene uitdrukking voor $W_n(c; aa_1 \ldots a_{n-1})$

kunnen wij de mogelijkheid opmerken, om de integraal op de gewone wijze $2m$ keeren naar c te differentieeren, mits $2m < \frac{n+1}{2}$.

Aannemende $c > a + a_1 + \ldots + a_{n-1}$ en stellende

$$J_0(ua)J_0(ua_1)\ldots J_0(ua_{n-1}) = f(u),$$

leidt men af door differentiatie van de vergelijking

$$1 = c\int_0^\infty J_1(uc)f(u)du,$$

$$0 = \int_0^\infty uJ_0(uc)f(u)du \quad , \quad 0 = \int_0^\infty u^2J_1(uc)f(u)du,$$

$$0 = \int_0^\infty u^3J_0(uc)f(u)du \quad , \quad 0 = \int_0^\infty u^4J_1(uc)f(u)du,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$0 = \int_0^\infty u^{2m+1}J_0(uc)f(u)du \quad , \quad 0 = \int_0^\infty u^{2m}J_1(uc)f(u)du.$$

Deze vergelijkingen veroorloven eene nieuwe BESSEL'sche functie, de functie $J_{2m+1}(u)$, in de integraal in te voeren. Want $J_{2m+1}(u)$ is aan $J_0(u)$ en $J_1(u)$ verbonden door de betrekking

$$J_{2m+1}(u) = P_{0,2m}(u)\,J_1(u) - P_{1,2m-1}(u)\,J_0(u),$$

waar

$$P_{0,2m}(u) = \frac{1}{u^{2m}}(b_0 + b_2u^2 + \ldots + b_{2m}u^{2m})$$

en

$$P_{1,2m-1}(u) = \frac{1}{u^{2m}}(b_1u + b_3u^3 + \ldots + b_{2m-1}u^{2m-1})$$

een paar veeltermen van SCHLÄFLI zijn.

Gebruik makende van deze betrekking verkrijgt men nu

$$b_0 = c^{2m+1}\int_0^\infty u^{2m}\,J_{2m+1}(uc)\,f(u)\,du,$$

en daar

$$b_0 = \operatorname*{Lim}_{u=0} u^{2m}\,P_{0,2m}(u) = 2^{2m}\,m!$$

heeft men

$$2^{2m}\,m! = c^{2m+1}\int_0^\infty u^{2m}\,J_{2m+1}(uc)\,J_0(ua)\,J_0(ua_1)\ldots J_0(ua_{n-1})\,du$$

onder de voorwaarden

$$c > a + a_1 + \ldots + a_{n-1} \quad , \quad m < \frac{n+1}{4} .$$

Blijkbaar zou de integraal de waarde nul hebben, indien in plaats van aan de eerste der beide voorwaarden aan de voorwaarde

$$a > c + a_1 + \ldots + a_{n-1}$$

werd voldaan.

Op dezelfde wijze zou men kunnen differentieeren en ook integreeren ten opzichte van een of van meer der parameters a. Dit geeft bijv. de volgende uitkomsten

$$n \text{ even: } \quad 0 = \int_0^\infty J_1(uc) J_1(ua) J_1(ua_1) \ldots J_1(ua_{n-1})\, du$$

$$n \text{ oneven: } \quad 0 = \int_0^\infty u\, J_1(uc) J_1(ua) J_1(ua_1) \ldots J_1(ua_{n-1})\, du .$$

$$c > a + a_1 + \ldots + a_{n-1}.$$

Nog andere uitkomsten worden verkregen door het vraagstuk van PEARSON eenigszins te wijzigen. Weder stellende

$$J_0(ua) J_0(ua_1) \ldots J_0(ua_{n-1}) = f(u)$$

en c vervangende door ϱ, vindt men door differentiatie naar ϱ

$$W_n(d\Omega) = \frac{1}{2\pi} \varrho\, d\varrho\, d\theta \int_0^\infty u\, J_0(u\varrho) f(u)\, du,$$

en hier beteekent $W_n(d\Omega)$ de kans, dat het eindpunt der gebroken lijn valt op een gegeven element $d\Omega$ van het vlak, dat ϱ en θ tot polaire coördinaten heeft.

Door te integreeren over een gegeven eindig gebied, kan de waarschijnlijkheid, dat de zwerver dit gebied bereikt, worden afgeleid [1]). Laat vooreerst dit gebied een rechthoek R zijn, en laten de rechthoekige coördinaten van de hoekpunten zijn $\pm p$, $\pm q$, dan vindt men voor de overeenkomstige waarschijnlijkheid

---

[1]) Indien dit gebied een cirkel is met straal c, wiens middelpunt ligt op een afstand b van het uitgangspunt O, heeft men dadelijk

$$W_{n+1}(c; baa_1 \ldots a_{n-1}) = c \int_0^\infty J_1(uc) J_0(ub) J_0(ua) J_0(ua_1) \ldots J_0(ua_{n-1})\, du$$

voor de waarschijnlijkheid, dat de weg eindigt binnen den cirkel.

$$W_n(R) = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty u\, f(u)\, du \int_{-p}^{+p} d\xi \int_{-q}^{+q} d\eta\, J_0\left(u\sqrt{\xi^2+\eta^2}\right).$$

Nu is

$$J_0\left(u\sqrt{\xi^2+\eta^2}\right) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \cos(u\,\xi\cos\alpha)\cos(u\,\eta\sin\alpha)\, d\alpha,$$

derhalve heeft men na uitvoering van de beide integraties naar ξ en naar η

$$W_n(R) = \frac{4}{\pi^2}\int_0^\infty u\, f(u)\, du \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin(up\cos\alpha)\sin(uq\sin\alpha)}{u^2\sin\alpha\cos\alpha}\, d\alpha.$$

Eene iets eenvoudiger uitdrukking wordt gevonden, als men andere veranderlijken aanneemt en van u en α overgaat op

$$v = u\cos\alpha$$

$$w = u\sin\alpha.$$

Alsdan zal de waarschijnlijkheid $W_n(R)$ als volgt kunnen worden uitgedrukt

$$W_n(R) = \frac{4}{\pi^2}\int_0^\infty\int_0^\infty dv\, dw\, \frac{\sin vp}{v}\cdot\frac{\sin wq}{w}\cdot f\left(\sqrt{v^2+w^2}\right).$$

Alweder is het niet doenlijk in het algemeen de waarde van deze dubbele integraal aan te geven, maar het vraagstuk zelf geeft die waarde aan, als beide coördinaten p en q grooter zijn dan de geheele lengte van den weg. Dan toch wordt de waarschijnlijk zekerheid, en er volgt

$$\frac{\pi}{4} = \int_0^\infty\int_0^\infty dv\, dw\, \frac{\sin vp}{v}\cdot\frac{\sin wq}{w}\cdot f\left(\sqrt{v^2+w^2}\right)$$

met de voorwaarde

$$p \text{ en } q > a + a_1 + \ldots + a_{n-1}.$$

In het algemeene geval van den rechthoek is de kans $W_n(R)$ onafhankelijk van q, zoodra de lengte van q die van den weg overtreft.

Dit onderstellende, kan men opmerken, dat de waarde van de, eenigszins vervormde, integraal

$$W_n(R) = \frac{4}{\pi^2}\int_0^\infty\int_0^\infty dv\, dw\, \frac{\sin vp}{v}\cdot\frac{\sin w}{w}\cdot f\left(\sqrt{v^2+\frac{w^2}{q^2}}\right)$$

ongewijzigd blijft als q onbepaald aangroeit en men besluit, dat

$$\underset{q=\infty}{Lim}\ W_n(R) = \frac{4}{\pi^2}\int_0^\infty \frac{sin vp}{v} f(v)dv \,.\int_0^\infty \frac{sin w}{w}\, dw = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{sin vp}{v} f(v)dv.$$

Op deze wijze is het vraagstuk van PEARSON in een nieuwen vorm opgelost, want de helft van de gevonden uitkomst vermeerderd met $\frac{1}{2}$ drukt uit de waarschijnlijkheid

$$W_n(F) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{sin\, vp}{v} f(v)\, dv\,,$$

dat de zwerver, zijn tocht aanvangende op een afstand p van eene rechte grenslijn F, na het doorloopen van n segmenten, zal aankomen aan die zijde van de grenslijn, waar hij aanvankelijk zich bevond [1]).

Ook hier kan men in een bijzonder geval uit het vraagstuk zelf tot de waarde van de integraal besluiten. Indien men onderstelt, dat de zwerver de grenslijn niet kan bereiken, dat is, als men aanneemt

$$p > a + a_1 + \ldots + a_{n-1}\,,$$

wordt de waarschijnlijkheid zekerheid, en men vindt

$$\frac{\pi}{2} = \int_0^\infty \frac{sin\, vp}{v} J_0(va)\, J_0(va_1) \ldots J_0(va_{n-1})\, dv\,.$$

Als $n = 1$ is, is dit eene bekende uitkomst, waaraan eene tweede nog kan worden toegevoegd, als men neemt $a > p$. Wanneer namelijk het eenige segment met de grenslijn een hoek maakt kleiner dan

$$bg\ sin\ \frac{p}{a}$$

blijft de zwerver aan den zelfden kant, en daar alle richtingen van het segment gelijkelijk mogelijk zijn, heeft men

$$W_1(F) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\pi}{2} + bg\ sin\ \frac{p}{a}\right),$$

en derhalve

$$bg\ sin\ \frac{p}{a} = \int_0^\infty \frac{sin\, vp}{v} J_0(va)\, dv\,.$$

---

[1]) Blijkbaar had men de waarschijnlijkheid $W_n(F)$ ook al kunen afleiden uit de waarschijnlijkheid $W_{n+1}(\omega + p : \omega\, a\, a_1 \ldots a_{n-1})$, door ω onbepaald groot te doen worden. Daarom kan men besluiten, dat

$$\underset{\omega=\infty}{Lim}\,(\omega+p)\int_0^\infty J_1(u\overline{\omega+p})\, J_0(u\omega) f(u)du = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{sin vp}{v} f(v)dv.$$

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer R. SISSINGH: *„Over de theorie der terugkaatsing van het licht door niet volkomen doorschijnende lichamen."*

(Mede aangeboden door den Heer J. D. VAN DER WAALS).

1. De wetten der metallieke terugkaatsing zijn het eerst door CAUCHY [1]), later door KETTELER [2]) en VOIGT [3]) afgeleid, terwijl LORENTZ [4]) deze uit de electro-magnetische lichttheorie heeft ontwikkeld. Langs verschillende wegen geraken deze onderzoekers tot volkomen dezelfde uitkomsten. De onderlinge samenhang der mechanische theorieën is door DRUDE nader in het licht gesteld [5]). In 1892 heeft LORENTZ [6]) de wetten der lichtbreking door metaalprisma's, die reeds door VOIGT [7]) en DRUDE [8]) waren aangegeven, uit een paar eenvoudige grondstellingen afgeleid. Omtrent den aard der lichttrillingen wordt geene bijzondere onderstelling ingevoerd. Dit onderzoek van LORENTZ stelt in staat om de theorie der metallieke terugkaatsing op eenvoudige wijze te ontwikkelen.

2. De eenvoudigste lichtbeweging in een metaal is die, voorgesteld door

$$A\, e^{-px} \sin\,(ct - qx + s) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Hierin is x de afstand tot het grensvlak van het metaal. Deze lichtbeweging ontstaat bij loodrecht op het metaal invallend licht. Hierbij heeft men de bijzonderheid, dat de vlakken van gelijke phase, bepaald door den goniometrischen faktor van (1) samenvallen met die van gelijke amplitude, welke uit den exponentieelen volgen. Uit de

---

1) CAUCHY, Compt. Rend. **2**, 427, 1836; **8**, 553, 658, 1839; **9**, 726, 1839; **26**, 86, 1848; Journ. de Liouv, (1), **7**, 338, 1839. CAUCHY geeft slechts algemeene beschouwingen over den door hem gevolgden weg. Afleidingen der uitkomsten zijn gegeven o.a. door BEER, Pogg. Ann. **92**, 402, 1854; ETTINGSHAUSEN, Sitzungs-Ber. Akad. Wien, **4**, 369, 1855; EISENLOHR, Pogg. Ann., **104**, 368, 1858; LUNDQUIST, Pogg. Ann., **152**, 398, 1874.

2) Pogg. Ann., **160**, 466, 1877; Wied. Ann., **1**, 225. 1877; **3**, 95, 1878; **22**, 204, 1884. KETTELER heeft, ook naar aanleiding van de opmerkingen door VOIGT gemaakt, zijne ontwikkelingen gewijzigd en hieraan een eindvorm gegeven in de Theoretische Optik, 1885.

3) Wied. Ann., **23**, 104, 554, 1884; **31**, 233, 1887; **43**, 410, 1891.

4) Over de theorie der terugkaatsing en breking van het licht, 1875; SCHLÖMILCH's Zeitschr. f. Math. u. Physik, **23**, 196, 1878.

5) Göttinger Nachrichten 1892, 366, 393.

6) Wied. Ann., **46**, 244. 1892.

7) Wied. Ann., **24**, 144, 1885.

8) Wied. Ann., **42**, 666, 1891.

onderstelling, dat het metaal isotroop en de afwijking uit den evenwichtstoestand bij de lichtbeweging eene vektor-grootheid is, die door homogene lineaire differentiaal-vergelijkingen bepaald wordt, leidt LORENTZ af, welke andere lichtbewegingen in het metaal mogelijk zijn. Neem aan, dat het grensvlak van het metaal het YZ-vlak is en de platte golfvlakken loodrecht op het XZ-vlak staan. Er is dan eene lichtbeweging mogelijk, voorgesteld door

$$A\, e^{-P\, l_1} \sin\, (c\, t - Q\, l_2 - s) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

zoo voldaan wordt aan

$$P^2 - Q^2 = p^2 - q^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$PQ \cos\, (\alpha_1 - \alpha_2) = p\, q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

De vlakken van gelijke amplitude en phase worden gegeven door $l_1 = \text{const.}$, $l_2 = \text{const.}$ Hierin is l_1 de afstand tot het vlak, waarin de amplitude A is, l_2 die tot het vlak, waarin de phase de waarde s heeft. α_1 en α_2 zijn de hoeken van de normalen der vlakken van gelijke amplitude en phase met de X-as.

3. Uit (3) en (4) kunnen onmiddellijk de hoofdvergelijkingen voor de lichtvoortplanting in metalen verkregen worden. Ontstaat deze tengevolge van het indringen van licht uit de omgeving in het metaal, dan zijn de oppervlakken van gelijke amplitude evenwijdig aan het grensvlak. De exponentiëele faktor in (2) gaat over in e^{-Px} en $\alpha_1 = 0$. In dit geval kan men α_2 den brekingshoek noemen overeenkomstig hetgeen bij volkomen doorschijnende lichamen plaats vindt. Geef dezen door α aan, dan gaat (4) over in

$$PQ \cos\, \alpha = pq \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Stellen wij thans $P = 2\,\pi\, k : \lambda$, waarbij λ de golflengte in de lucht en k de opslorpingscoëfficient is. In (2) is $Q = 2\,\pi : \lambda_1$, zoo λ_1 de golflengte in het metaal voorstelt. Zij $\lambda : \lambda_1 = n$, dan kan men n den brekingsaanwijzer van het metaal noemen, overeenkomstig hetgeen bij doorschijnende lichamen geschiedt. Alzoo is $Q = 2\pi\, n : \lambda$. Noem de waarden van l en n, zoo het licht zich in het metaal loodrecht op het golfvlak voortplant: k_0 en n_0. Dan is in (1) $p = 2\pi\, k_0 : \lambda$, $q = 2\pi\, n_0 : \lambda$.

Deze waarden in (3) en (5) invoerend verkrijgt men

$$k^2 - n^2 = k_0^{\,2} - n_0^{\,2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

$$kn \cos\, \alpha = k_0\, n_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Opdat de lichtbeweging in het metaal aan het grensvlak zich aansluite aan die in de lucht, moet, zoo i de invalshoek is, $\sin i : \sin \alpha = \lambda : \lambda_1 = n$ of $\sin i = n \sin \alpha$. Uit (6) en (7) volgt, dat zoowel de brekingsaanwijzer als de opslorpingscoëfficient afhangen

van de voortplantingsrichting, d. i. van de richting der normaal van de vlakken met gelijke phase.

Schrijft men (7) in den vorm

$$k^2\, n^2 \cos^2 \alpha = k^2\, (n^2 - \sin^2 i) = k_0{}^2\, n_0{}^2 \quad . \;\; . \;\; . \;\; . \;\; . \quad (8)$$

dan volgt uit (6) en (8)

$$2n^2 = -\, k_0{}^2 + n_0{}^2 + \sin^2 i + \sqrt{(k_0{}^2 - n_0{}^2 + \sin^2 i)^2 + 4 n_0{}^2\, k_0{}^2} \quad . \;\; . \quad (9)$$

$$2k^2 = \quad k_0{}^2 - n_0{}^2 + \sin^2 i + \sqrt{(k_0{}^2 - n_0{}^2 + \sin^2 i)^2 + 4 n_0{}^2\, k_0{}^2} \, . \;\; . \quad (10)$$

Zij geven aan op welke wijze k en n van den hoek afhangen, dien de voortplantingsrichting der op het metaal invallende lichtbeweging met de normaal op het grensvlak maakt [1]).

Voor een langs scheikundigen weg op glas neergeslagen ondoorschijnenden zilverspiegel, die zich zeer vast aan het glas had gehecht, werd gevonden voor hoofdinvalshoek I en hoofdazimut H de waarden $I = 72°34'.8$, $H = 42°21'.7$ [2]), waaruit volgt voor

$i = 0$	20°	40°	60°	80°	90°
$n = 0{,}295$	0,450	0,800	0,928	0,990	1,03
$k = 2{,}88$	2,90	2,95	3,01	3,04	3,05

Evenzoo werd door mij voor een staalspiegel gevonden[3]), $I = 77°23'.5$, $H = 26°34'$, zoodat voor

$i = 0°$	$i = I$	$i = 90°$
$n = 2{,}684$	2,794	2,799
$k = 3{,}404$	3,491	3,496

Gelijk uit (9) en (10) volgt, nemen k en n met den invalshoek i toe. Uit (8) volgt, dat steeds $n^2 > \sin^2 i$. Middenstoffen, die het licht opslorpen, kunnen nooit het licht totaal terugkaatsen.

4. Loodrecht op de vlakken van gelijke amplitude neemt over een afstand $\lambda : 2\pi k$ de amplitude in reden van $1 : e^{-1}$ af. In de vlakken van gelijke phase liggen de punten, wier amplituden zich

[1]) De vergelijkingen (6) en (7) zijn het eerst door Ketteler afgeleid (zie o. a. Pogg. Ann., **160**, 408, 1877) en treden natuurlijk ook in de theorie van Voigt op. Bij Voigt wordt de aan P overeenkomstige grootheid gelijk $2\pi k : \lambda_1$ gesteld, zoodat met den hier ingevoerden opslorpingscoëfficient k bij Voigt overeenstemt nk. Het is niet juist, wat Drude opmerkt (Wied. Ann. **35**, 515, 1888), dat Cauchy deze vergelijkingen ook reeds gaf. Zij zijn in deze theorie niet zoo voetstoots gegeven. Dit blijkt wel daaruit, dat Beer (Pogg. Ann., **92**, 412, 1854) andere betrekkingen er voor in de plaats stelt, die niet juist zijn. Afleidingen der hoofdvergelijkingen gaven Wernicke (Pogg. Ann. **159**, 226, 1876) en Ketteler, Pogg. Ann. **160**, 468, 1877. Zie ook Ketteler, Wied. Ann., **49**, 512, 1893 en Theoretische Optik, pg. 198, § 85, Zur Geschichte der Hauptgleichungen.

[2]) Sissingh, Proefschrift, pg. 88, 1885, Arch. Néerl., **20**, 207, 1886.

[3]) Sissingh, Verh. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, deel 28; Wied. Ann., **42**, 132, 1891.

in dezelfde reden verhouden, op een afstand $\lambda : 2\pi\, k\, sin\, (\alpha_1 - \alpha_2)$.

Volgens (6) en (7) hangt n van k af. De voortplantingssnelheid hangt dus samen met de wijze, waarop de amplitude in een vlak van gelijke phase verandert. Zoo $\alpha = 0$, volgt uit (6) en (7) $k = k_0$, $n = n_0$. De vlakken van gelijke phase en amplitude kunnen dus alleen samenvallen bij eene voortplanting loodrecht op het grensvlak. Vond dit in elke richting plaats, dan zou volgens (8) k nul, dus de stof volkomen doorschijnend moeten zijn.

Zoo de vlakken van gelijke phase en amplitude loodrecht op elkander staan, is $\alpha = 90°$. Voor licht, dat van buiten in het metaal dringt, zijn de vlakken van gelijke amplitude evenwijdig aan het grensvlak, dus voor $\alpha = 90°$ staan die van gelijke phase loodrecht hierop. De voortplanting geschiedt dan evenwijdig aan het grensvlak. Dit is in overeenstemming met wat uit (7) en (8) volgt. Voor $\alpha = 90°$ is volgens (7) $k_0\, n_0 = 0$ en dus volgens (8), of $k = 0$ of $n = sin\, i$. Het eerste geval voert terug tot volkomen doorschijnende middenstoffen. Voor $n = sin\, i$ is er totale terugkaatsing. Dit kan echter bij de lichtopslorpende middenstoffen alleen het geval zijn, indien $k_0\, n_0 = 0$ of, daar $n_0 > 0$, zoo $k_0 = 0$. De middenstof zou dus loodrecht op het grensvlak een opslorpingscoëfficient nul moeten hebben. Bij metalen is dit niet het geval, zoodat daar, gelijk boven is opgemerkt, geene totale terugkaatsing kan optreden.

Bij totale terugkaatsing tegen volmaakt doorschijnende middenstoffen staan, gelijk bekend is, voor de lichtbeweging in de tweede middenstof evenwijdig aan het grensvlak de vlakken van gelijke phase en amplitude loodrecht op elkander. Voigt toonde aan, dat dit geval ook voorkomt bij de lichtbeweging, die uit een prisma eener het licht opslorpende stof treedt, zoo platte golven hierop vallen en de afmetingen van het prisma groot zijn ten opzichte der golflengte [1].

Uit (6) en (7) kan men afleiden $(k_0^2 - n_0^2)\, cos\, \alpha = n_0\, k_0 \left(\frac{k}{n} - \frac{n}{k}\right)$. Hieruit volgt, dat naarmate $k : n$ toeneemt, α meer van $\pi : 2$ verschilt, waarmee eene uitkomst van Voigt is terug verkregen [2]).

5. Eisenlohr [3]) toonde aan, dat men door de invoering van een komplexen brekingsaanwijzer op eenvoudige wijze geraakt tot de uitkomsten van Cauchy voor de metallieke terugkaatsing.

Op de volgende wijze is in te zien, dat met den brekingsaanwijzer van doorschijnende lichamen bij metalen eene komplexe grootheid overeenstemt. Met inachtneming der voorwaarden (3) en (4) is

---

1) Wied. Ann., **24**, 153, 1885.

2) Wied. Ann., **24**, 150, 1885.

3) Pogg. Ann., 104, 368, 1858.

(2) eene mogelijke lichtbeweging. Hierbij zijn l_1 en l_2 de afstanden van het punt, waarvoor (2) geldt, tot het vlak van gelijke amplitude, waarin de amplitude A en het vlak van gelijke phase, waarin de phase s is. Men kan ook voor (2) schrijven

$$Ae^{-p_1x-p_2z} \sin (ct-q_1x-q_2z-s) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

daar de vlakken van gelijke phase en amplitude loodrecht op het XZ-vlak staan. De loodlijnen uit het punt x,z op de twee bovengenoemde dezer vlakken neergelaten zijn achtereenvolgens $(p_1x+p_2z) : \sqrt{p_1^2+p_2^2}$ en $(q_1x+q_2z) : \sqrt{q_1^2+q_2^2}$, zoodat $P = \sqrt{p_1^2+p_2^2}$, $Q = \sqrt{q_1^2+q_2^2}$.

Evenals (11) is ook eene mogelijke lichtbeweging

$$Ae^{-p_1x-p_2z} \cos (ct-q_1x-q_2z-s)$$

Aan de differentiaalvergelijkingen, die homogeen en lineair zijn ondersteld, wordt dus ook voldaan door

$$Ae^{-p_1x-p_2z} \{\cos (ct-q_1x-q_2z-s) \pm \iota \sin (ct-q_1x-q_2z-s)\}$$

of door

$$Ae^{\pm \iota \{ (ct-x(q_1\mp\iota p_1)-z(q_2\mp\iota p_2)-s \}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

Voor eene volkomen doorschijnende middenstof is $p_1 = p_2 = 0$. Dan is de voortplantingssnelheid $v = c : \sqrt{q_1^2+q_2^2}$ of daar $c=2\pi : T$, $v = 2\pi : T\sqrt{q_1^2+q_2^2}$. Zij de lichtsnelheid in de lucht V, de brekingsaanwijzer der volkomen doorschijnende middenstof n, dan is

$$n^2 = V^2T^2(q_1^2+q_2^2) : 4\pi^2$$

Uit (12) volgt, dat bij een metaal in de plaats van q_1 optreedt $q_1 \mp \iota p_1$ en voor q_2 de grootheid $q_2 \mp \iota p_2$. Zij n_m de grootheid, die bij een metaal overeenkomt met den brekingsaanwijzer n der volkomen doorschijnende middenstof, dan is

$$n_m^2 = \frac{V^2T^2}{4\pi^2}(-p_1^2+q_1^2-p_2^2+q_2^2 \mp 2\iota(p_1q_1+p_2q_2)).$$

De cosinussen der hoeken, welke de normalen der vlakken van gelijke amplitude en phase met de X en Z-as maken, zijn achtereenvolgens

$$p_1 : \sqrt{p_1^2+p_2^2} \;,\; p_2 : \sqrt{p_1^2+p_2^2} \text{ en } q_1 : \sqrt{q_1^2+q_2^2} \;,\; q_2 : \sqrt{q_1^2+q_2^2}$$

Met inachtneming der boven aangegeven waarden van P en Q en invoering van den hoek α tusschen de vlakken van gelijke phase en amplitude is $p_1q_1+p_2q_2 = PQ \cos \alpha$. Alzoo is

$$n_m^2 = \frac{V^2T^2}{4\pi^2}(-P^2 + Q^2 \mp 2\iota PQ \cos \alpha).$$

of volgens (3) en (5)

$$n_m^2 = \frac{V^2T^2}{4\pi^2}(-p^2 + q^2 \mp 2\iota pq).$$

Derhalve is de zoogenaamde komplexe brekingsaanwijzer van een metaal $n_m = (p \mp \iota q)\dfrac{VT}{2\pi}$. Zij λ_0 de golflengte in het metaal voor lood-

recht invallend licht dan is volgens (1) $q=2\pi:\lambda_0=2\pi n_0:\lambda$ en $p=2\pi k_0:\lambda$ dus $n_m=n_0\mp\iota k_0$.

6. Uit het voorgaande volgt, dat men in navolging van EISENLOHR [1]) de uitdrukkingen, die de amplituden bepalen bij de terugkaatsing door doorschijnende lichamen omzetten kan in die voor de metallieke terugkaatsing, zoo men n door $n_0\mp\iota k_0$ vervangt. Laat de invallende lichtbundel de sterkte 1 hebben en in het invalsvlak gepolariseerd zijn. De teruggekaatste lichtbeweging is voor te stellen door het bestaanbare deel van $\frac{sin\,(i-r)}{sin\,(i+r)}\,e^{\pm\iota(ct+\chi)}$. Hierin is $sin\,r=sin\,i:n$

Stel $n=n_0\mp\iota k_0$, dan gaat $\frac{sin\,(i-r)}{sin\,(i+r)}$ over in $A\,e^{\mp\iota B}$. De door metalen teruggekaatste lichtbeweging is het bestaanbare deel van $A\,e^{\pm\iota(ct+\chi+B)}$, waarbij A de amplitude is en B het phaseverschil met den invallenden straal. Op deze wijze geraakt men tot de bekende uitdrukkingen voor de metallieke terugkaatsing. Het worde mij vergund deze hier bij elkander te plaatsen en te laten volgen door uitdrukkingen, welke veroorloven de optische constanten van een metaal uit de gemeten grootheden te bepalen, zoomede door een paar benaderingsformules voor de berekening van hoofdinvalshoek I en hoofdazimut H uit n_0 en k_0.

Licht gepolariseerd // invalsvlak.

	Terugkaatsing door doorschijnende lichamen	metalen
	Sterkte	
Invallend licht	Teruggekaatst licht	
1	$\frac{sin^2(i-r)}{sin^2(i+r)}$	$R_p^2=\frac{(cos\,i-\sqrt{n^2-sin^2 i})^2+k^2}{(cos\,i+\sqrt{n^2-sin^2 i})^2+k^2}$
	Phaseverschil met den invallenden bundel	
	180°	$tg\varphi_p=-\frac{2k\,cos\,i}{1-n^2-k^2}$

Licht gepolariseerd ⊥ invalsvlak

	Sterkte	
1	$\frac{tg^2(i-r)}{tg^2(i-r)}$	$R_l^2=\frac{n^2cos^2(i-\alpha)+k^2cos^2 i}{n^2cos^2(i+\alpha)+k^2cos^2 i}\,R_p^2$
	Phaseverschil met den invallenden bundel	
	0° voor 0° $<i<I$ 180° „ $I<i<90°$	$tg\varphi=C$

$$C=\frac{2k(k^2+n^2cos^2\alpha-sin^2 i)\,cos\,i}{(k^2-n^2cos^2\alpha-sin^2 i)cos^2 i-n^2cos^2\alpha\,cos\,2i-k^2}$$

[1]) Vergelijk ook LORENTZ, Theorie der Terugkaatsing en Breking, pg. 163, SCHLÖMILCH's Zeitschr., 23, 206, 1878.

Hieruit volgt nog

$$tg\,(\varphi_l - \varphi_p) = \frac{2k \sin i\, tg\, i}{n^2 \cos^2 \alpha - tg^2 i \sin^2 i + k^2},$$

n en k gelden voor de lichtbeweging in het metaal, ontstaande uit platte golven, die invallen onder den hoek i. De brekingshoek α wordt bepaald door $Sin\,\alpha = Sin\,i : n$.

7. De verkregen uitdrukkingen stemmen geheel met die van CAUCHY overeen. Vooreerst kunnen de betrekkingen van § 6 in denzelfden vorm als deze gebracht worden. Hiervoor wordt in navolging van BEER[1]) gesteld

$$n \cos \alpha = \sqrt{n^2 - Sin^2 i} = U \cos u\,, \quad k = U\, Sin\, u \quad . \quad . \quad (13)$$

Hierdoor wordt

$$R_p^2 = \frac{\cos^2 i + U^2 - 2U \cos i \cos u}{\cos^2 i + U^2 + 2U \cos i \cos u}.$$

Stel

$$tg\, f = \frac{\cos^2 i + U^2}{2U \cos i \cos u},$$

dan is

$$R_p^2 = tg\left(f - \frac{\pi}{4}\right).$$

Uit de waarde van f volgt nog

$$\cot f = \cos u \sin\left(2\, Bg\, tg\, \frac{\cos i}{U}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Verder wordt

$$tg\, \varphi_p = \sin u\, tg\left(2\, Bg\, tg\, \frac{\cos i}{U}\right).$$

Zij $R_l : R_p = tg\, h$, dan is

$$tg^2 h = \frac{n^2 \cos^2 (i-\alpha) + k^2 \cos^2 i}{n^2 \cos^2 (i+\alpha) + k^2 \cos^2 i}.$$

In de overeenkomstige uitdrukking van CAUCHY wordt de waarde van $Cos\, 2\, h$ aangegeven. Uit de waarde van $tg^2 h$ volgt, daar

$$\cos 2h = (1 - tg\, 2h) : (1 + tg\, 2h)\,, \quad \cos 2h = \frac{2n \cos \alpha \sin^2 i \cos i}{(n^2 \cos^2 \alpha + k^2) \cos^2 i + Sin^4 i}.$$

Door (13) gaat dit over in

$$\cos 2h = \cos u \sin\left(2\, Bg\, tg\, \frac{\sin i\, tg\, i}{U}\right). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Evenzoo wordt

$$tg\,(\varphi_l - \varphi_p) = \sin u\, \frac{2U \sin i\, tg\, i}{U^2 - \sin^2 tg^2 i} = \sin u\, tg\left(2\, Bg\, tg\, \frac{\sin i\, tg\, i}{U}\right) . \ (61)$$

De uitdrukkingen (14), (15), (16) hebben denzelfden vorm als de

[1]) BEER, Pogg. Ann. 92, 413, 1854.

overeenkomstige van CAUCHY, alleen staat voor U volgens de notatie van LORENTZ $\sigma\varrho$, voor u de hoek $\tau + \omega$ [1]).

Evenals uit i, U en u de grootheden R_p, R_l, φ_p, φ_l zijn af te leiden, die den teruggekaatsten lichtbundel bepalen, kan uit i en twee dezer vier grootheden U en u berekend worden. U en u hangen dus op volmaakt dezelfde wijze van den invalshoek en de optische eigenschappen van het metaal af, als de overeenkomstige grootheden $\sigma\varrho$ en $\tau + \omega$ van CAUCHY. Tevens blijkt, dat voor de bepaling van het optische gedrag van metalen twee standvastige grootheden voldoende zijn. Deze zijn hier n_0 en k_0, die eene bepaalde natuurkundige beteekenis hebben, bij CAUCHY σ en τ, wier beteekenis niet zoo onmiddellijk is in te zien. Welk stelsel van twee bepalende grootheden men echter ook kiest, de met behulp hiervan berekende amplituden en phasen van de beide ontbondenen van het teruggekaatste licht, die in en loodrecht op het invalsvlak gepolariseerd zijn, zullen dezelfde waarden hebben. Beide stelsels van formules zijn dus identiek.

CAUCHY [2]) noemt den zoogenaamden komplexen brekingsaanwijzer $\sigma e^{\iota\tau}$. Daar deze grootheid hier door $n_0 + \iota k_0$ is voorgesteld, is $\sigma \cos \tau = n_0$, $\sigma \sin \tau = k_0$. De hulpgrootheden ϱ en ω zijn door CAUCHY ingevoerd ter bepaling van den zoogenaamden onbestaanbaren brekingshoek r, bepaald door $\sin r = \sin i : (n_0 + \iota k_0)$ [1]). Ten einde ϱ en ω in de boven gebezigde grootheden uit te drukken, valt op te merken dat

$$\cos^2 r \sin^2 i : \sin^2 r = \cos^2 r \, (n_0 + \iota k_0)^2 = (n_0 + \iota k_0)^2 - \sin^2 i$$

of met behulp van (6) en (7), daar tevens $\sin i = n \sin a$,

$$\cot r \sin i = n \cos a + \iota k.$$

Daar bij CAUCHY

$$\cos r = \varrho e^{\iota\omega} \;{}^{2)} \text{ en } n_0 + \iota k_0 = \sigma e^{\iota\tau} \text{ is } n \cos a + \iota k = \varrho\tau e^{(\iota\tau + \omega)}$$

of

$$n \cos a = U \cos u = \varrho\sigma \cos(\tau + \omega) \quad \ldots\ldots \quad (17)$$

$$k = U \sin u = \varrho\sigma \sin(\tau + \omega) \quad \ldots\ldots \quad (18)$$

De verg. (17) en (18) veroorloven de hulpgrootheden van beide stelsels, nl. die van CAUCHY en de hier ingevoerde in elkander om te zetten [3]).

---

[1]) LORENTZ, Theorie der terugkaatsing en breking. pg. 166. Volgens EISENLOHR's notatie (t. a. p., pg. 369, 370) is $U = c\,\vartheta\; u = \varepsilon + u$. Daar R_p en $R_l : R_p$, φ_p en $\varphi_l - \varphi_p$ denzelfden vorm hebben als bij CAUCHY, geldt dit ook voor R_l en φ_l.

[2]) LORENTZ, t. a. p., Theorie der terugkaatsing en breking, pg. 164, SCHLÖMILCH's Zeitschr., **23**, pg. 206. EISENLOHR, t. a. p. pg. 369.

[3]) Zie ook KETTELER, Wied. Ann. **1**, 242, 1877; **22**, 212, 1884. Formules ter berekening van ϱ en ω geven LORENTZ, Theorie der Terugkaatsing en Breking, pg. 164, 165, EISENLOHR, Pogg. Ann., **104**, 370, 1858.

8. Volgens § 7 is

$$\cos 2h = \cos u \frac{2U \sin i \, tg\, i}{U^2 + \sin^2 i \, tg^2 i}, \; tg\,(\varphi_l - \varphi_p) = \sin u \frac{2U \sin i \, tg\, i}{U^2 - \sin^2 i \, tg^2 i}.$$

Deze beide verg. kunnen dienen om U en u te bepalen en hieruit met behulp van (13), (6) en (7) de optische constanten n_0 en k_0.

Uit de waarden van $\cos 2h$ en $tg\,(\varphi_l - \varphi_p)$ volgt

$$\sin 2h \cos(\varphi_l - \varphi_p) \frac{U^2 - \sin^2 i \, tg^2 i}{U^2 + \sin^2 i \, tg^2 i}$$

of

$$1 - \sin 2h \cos(\varphi_l - \varphi_p) = \frac{2 \sin^2 i \, tg^2 i}{U^2 + \sin^2 i \, tg^2 i} \quad . \; . \; . \quad (19)$$

Uit (19) en de waarde van $\cos 2h$ volgt

$$U \cos u = \frac{\sin i \, tg\, i \cos 2h}{1 - \cos(\varphi_l - \varphi_p) \sin 2h}. \quad . \; . \; . \; . \quad (20)\,[1]$$

Verder is

$$\sin 2h \sin(\varphi_l - \varphi_p) = \frac{2U \sin u \sin i \, tg\, i}{\sqrt{U^2 + \sin^2 i \, tg^2 i}}.$$

Hieruit en uit de waarde van $tg\,(\varphi_l - \varphi_p)$ volgt

$$U \sin u = \frac{\sin i \, tg\, i \sin(\varphi_l - \varphi_p) \sin 2h}{1 - \cos(\varphi_l - \varphi_p) \sin 2h} \quad . \; . \; . \; . \quad (21)\,[1]$$

Uit het hersteld azimut h en phaseverschil $\varphi_l - \varphi_p$ bij een willekeurigen hoek zijn dus $U \cos u$ en $U \sin u$ of $n \cos \alpha$ en k voor dien hoek af te leiden. Daar $n \cos \alpha = \sqrt{n^2 - \sin^2 i}$, verkrijgt men daarna met (6) en (7) n_0 en k_0. Met behulp van deze kan men dan $\varphi_l - \varphi_p$ en h voor elken hoek berekenen.

9. In den regel voert men in den hoofdinvalshoek I, waarvoor $\varphi_l - \varphi_p = \pi : 2$. Het hersteld azimut bij dezen hoek noemt men het hoofdazimut H. Zoowel uit (20) en (21), als uit (15) en (16) is af te leiden, zoo de waarden van alle grootheden bij den hoofdinvalshoek met den aanwijzer I worden voorzien,

$$U_I = \sin I \, tg\, I \quad , \quad \cos u_I = \cos 2H \quad . \; . \; . \; . \quad (22)$$

Volgens (13) is

$$k_I = U_I \sin u_I = \sin I \, tg\, I \sin 2H. \; . \; . \; . \; . \; . \quad (23)$$

$$(n^2 \cos^2 \alpha)_I = n_I^2 - \sin^2 I = \sin^2 I \, tg^2 I \cos^2 2H$$

$$n_I^2 = tg^2 I\,(1 - \sin^2 I \sin^2 2H) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (24)$$

Men kan (24) ook schrijven

$$n_I^2 + k_I^2 = tg^2 I \,[2] \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (25)$$

De optische constanten n_0 en k_0 verkrijgt men uit

[1]) Deze verg. gaf reeds KETTELER, Wied. Ann., **1**, 241, 1877.

[2]) KETTELER noemt deze verg. een analogon van de wet van BREWSTER, Wied. Ann. **1**, 242, 1877.

of

$$n_0^2 - k_0^2 = n_I^2 - k_I^2 = tg^2 I\,(1 - 2\,sin^2 I\,sin^2 2\,H)$$
$$n_0\,k_0 = (n\,cos\,\alpha)_I\,k_I = \tfrac{1}{2}\,sin^2 I\,tg^2 I\,sin\,4\,H \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

10. Wanneer n_0 en k_0 gegeven zijn, vindt men uit de twee eerste leden der beide verg. (26) en (25) door eliminatie van n_I en k_I eene 6de machtsvergelijking ter bepaling van $tg\,I$. Ook zijn benaderingsformules aan te geven voor de bepalingen van I en H uit n_0 en k_0. Uit $n_I^2 - k_I^2 = n_0^2 - k_0^2$ en $k_I \sqrt{n_I^2 - sin^2 I} = n_0\,k_0$ volgt

$$2n_I^2 = sin^2 I + n_0^2 - k_0^2 + \sqrt{(sin^2 I - n_0^2 - k_0^2)^2 + 4k_0^2 sin^2 I}$$

Dit in $n_I^2 + k_I^2 = tg^2 I$ substitueerend, verkrijgt men

$$sin^4 I + 2sin^2 I(k_0^2 - n_0^2) + (k_0^2 + n_0^2)^2 = sin^4 I\,tg^4 I \quad . \quad . \quad (27)$$

Bij metalen is $n_0^2 + k_0^2$ vrij groot ten opzichte der twee eerste termen van het eerste lid van (27). Bij benadering is alzoo

$$sin^2 I\,tg^2 I = k_0^2 + n_0^2,$$

waaruit volgt met denzelfden graad van benadering $sin^2 I = 1 - \dfrac{1}{k_0^2 + n_0^2}$

Dit in (27) invoerend, verkrijgt men

$$sin I\,tg I = \sqrt{k_0^2 + n_0^2}\left\{1 + \frac{1}{4}\,\frac{2(k_0^2 - n_0^2) - 1}{(n_0^2 + k_0^2)^2}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Op de volgende wijze wordt eene benaderingsformule voor H gevonden. Uit (23) en (24) volgt

$$n_I^2 - k_I^2 = n_0^2 - k_0^2 = sin^2 I + sin^2 I\,tg^2 I\,cos\,4\,H,$$

dus

$$cos\,4\,H = \frac{n_0^2 - k_0^2 - sin^2 I}{sin^2 I\,tg^2 I}$$

Hieruit verkrijgt men, daar $tg^2\,2H = \dfrac{1 - cos 4H}{1 + cos 4H}$, na substitueering der benaderde waarde

$$sin^2 I\,tg^2 I = (n_0 + k_0^2)\left\{1 + sin^2 I\,\frac{k_0^2 - n^{02}}{k_0^2 + n_0^2}\right\}$$

die uit (27) volgt

$$tg\,2H = \frac{k_0}{n_0}\left\{1 + sin^2 I\,\frac{1}{n_0^2 k_0^2}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad (29)$$ [1]

11. Ten slotte kan nog opgemerkt worden, dat de betrekkingen gelden voor elke waarde van k. De terugkaatsing door volkomen doorschijnende lichamen is dus een grensgeval voor de metallieke terugkaatsing [2]).

---

[1]) Overeenkomstige benaderingsformules gaf DRUDE in WINKELMANN. Physik II. 1, pag. 823, 824.

[2]) Zie hierbij VOIGT, Wied. Ann., **24**, 146, 147, 1885.

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan: *„Over de warmtestraling in een stelsel lichamen van overal gelijke temperatuur”*. I.

§ 1. Wanneer een zeker aantal lichamen van willekeurigen aard, die alle gelijke temperatuur hebben, in een volkomen zwart omhulsel van dezelfde temperatuur of in een aan de binnenzijde volkomen spiegelenden wand zijn opgesloten, ontstaat er wat de warmtestraling betreft een evenwichtstoestand, die hierdoor gekenmerkt is, dat elk lichaam evenveel warmte opslorpt als uitstraalt, en dat in het binnenste van elk doorschijnend lichaam, gesteld dat zulke voorwerpen voorkomen, de dichtheid der stralingsenergie voor elke golflengte een bepaalde van de temperatuur afhankelijke waarde heeft. Het doel der volgende beschouwingen is, dezen toestand iets meer in bijzonderheden te leeren kennen en de rol vast te stellen, die elk volume-element bij de uitstraling en absorptie heeft. Geheel zal men dit doel eerst kunnen bereiken, wanneer men zich van het mechanisme der straling nader rekenschap kan geven, iets dat tot nog toe slechts voor een enkel bijzonder geval gelukt is. Om de moeilijkheden, die uit het gebrekkige onzer voorstellingen aangaande dit punt voortvloeien, te ontwijken, zal ik een kunstgreep te baat nemen. Men kan zich nl. verbeelden dat de uitstraling, die in werkelijkheid als het gevolg van deze of gene electronenbewegingen beschouwd mag worden, in plaats daarvan door zekere periodiek werkende electromotorische krachten in de volume-elementen der lichamen wordt teweeggebracht. Daarbij behoeft van electronen geen sprake te zijn. Het is zelfs niet noodig, de lichamen als uit molekulen bestaande te beschouwen; wij kunnen ze als continua behandelen.

Het zal nu mogelijk blijken, voor elk lichaam de intensiteit der bedoelde electromotorische krachten aan te geven, wanneer men voor elke golflengte de voor alle lichamen gelijke verhouding tusschen emissie- en absorptievermogen bekend onderstelt.

Wij hebben daarmede wel is waar het werkelijke mechanisme der uitstraling niet leeren kennen, maar toch een fictief mechanisme dat volkomen dezelfde straling kan teweegbrengen.

§ 2. Wij zullen willekeurige anisotrope lichamen beschouwen, en ons van dezelfde notatie en dezelfde eenheden bedienen, die ik in mijne artikelen in de Mathematische Encyclopädie heb gebezigd. Tusschen de electrische kracht $\mathfrak{E}$, den stroom $\mathfrak{C}$, de magnetische kracht $\mathfrak{H}$ en de magnetische inductie $\mathfrak{B}$ bestaan dan overal de vergelijkingen

$$rot\ \mathfrak{H} = \frac{1}{c}\mathfrak{C}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

$$rot\ \mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{B}}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

waarin c de snelheid van het licht in den aether is.

In de meeste der volgende §§ bepalen wij ons tot het geval dat de componenten van de genoemde en van andere aanstonds in te voeren vectoren enkelvoudig periodieke functiën van den tijd met de frequentie n zijn. De wiskundige behandeling wordt nu zeer vereenvoudigd wanneer wij in plaats van de werkelijke waarden dier componenten complexe waarden invoeren, die alle den tijd in den factor e^{int} bevatten, en waarvan de reëele deelen de werkelijke waarden voorstellen. Zijn $\mathfrak{A}_x$, $\mathfrak{A}_y$, $\mathfrak{A}_z$ dergelijke complexe uitdrukkingen, waarin e^{int} nog met complexe factoren vermenigvuldigd kan zijn, dan kunnen wij het samenstel ($\mathfrak{A}_x$, $\mathfrak{A}_y$, $\mathfrak{A}_z$) een complexen vector $\mathfrak{A}$ met de componenten $\mathfrak{A}_x$, $\mathfrak{A}_y$, $\mathfrak{A}_z$ noemen. Definieeren wij verder de rotatie van een complexen vector op dezelfde wijze als die van een reëelen, dan gelden de vergelijkingen (1) en (2) ook dan, wanneer men onder $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{C}$ en $\mathfrak{B}$ niet de werkelijke, maar de overeenkomstige complexe vectoren verstaat.

Het zal tot geen verwarring aanleiding geven wanneer wij aan de letters nu eens de eene en dan de andere beteekenis hechten.

Wij zullen ook bij twee complexe vectoren $\mathfrak{A}$ en $\mathfrak{B}$ van het scalaire product, dat wij door het gewone teeken $(\mathfrak{A}.\ \mathfrak{B})$ voorstellen, spreken. Wij verstaan daaronder de uitdrukking $\mathfrak{A}_x\mathfrak{B}_x + \mathfrak{A}_y\mathfrak{B}_y + \mathfrak{A}_z\mathfrak{B}_z$. Ook de divergentie van een complexen vector definieeren wij op dezelfde wijze als die van een reëelen.

Bij het werken met de complexe vectoren hebben wij het voordeel dat een differentiatie naar den tijd op hetzelfde neerkomt als vermenigvuldiging met $i\,n$ en dat dientengevolge het verband tusschen $\mathfrak{E}$ en $\mathfrak{C}$, en evenzoo dat tusschen $\mathfrak{H}$ en $\mathfrak{B}$ op eenvoudige wijze kan worden uitgedrukt. Men mag n.l. aannemen dat, van welken aard een lichaam ook is, het verband tusschen $\mathfrak{E}$ en $\mathfrak{C}$ wordt aangegeven door drie homogene lineaire betrekkingen met constante coefficienten tusschen de componenten en hunne differentiaalquotienten naar den tijd. Voor de complexe vectoren gaan die vergelijkingen over in lineaire betrekkingen tusschen de componenten zelf, en wel met coefficienten die in het algemeen complex zijn en van de frequentie n afhangen; de eene complexe vector wordt een lineaire vectorfunctie van den anderen. Een dergelijk verband tusschen twee vectoren $\mathfrak{A}$ en $\mathfrak{B}$ kan worden uitgedrukt door de vergelijkingen

$$\mathfrak{B}_x = \boldsymbol{v}_{11}\,\mathfrak{A}_x + \boldsymbol{v}_{12}\,\mathfrak{A}_y + \boldsymbol{v}_{13}\,\mathfrak{A}_z,$$
$$\mathfrak{B}_y = \boldsymbol{v}_{21}\,\mathfrak{A}_x + \boldsymbol{v}_{22}\,\mathfrak{A}_y + \boldsymbol{v}_{23}\,\mathfrak{A}_z,$$
$$\mathfrak{B}_z = \boldsymbol{v}_{31}\,\mathfrak{A}_x + \boldsymbol{v}_{32}\,\mathfrak{A}_y + \boldsymbol{v}_{33}\,\mathfrak{A}_z,$$

die wij ter bekorting zullen samenvatten in het symbool

$$\mathfrak{B} = (\boldsymbol{v})\,\mathfrak{A}.$$

Voor het verband tusschen $\mathfrak{C}$ en $\mathfrak{E}$ mogen wij dus nu met invoering van geschikte constanten stellen $\mathfrak{C} = (p')\,\mathfrak{E}$, of ook, wat voor ons doel de voorkeur verdient,

$$\mathfrak{E} = (p)\,\mathfrak{C}, \qquad (3)$$

evenzoo voor dat tusschen $\mathfrak{B}$ en $\mathfrak{H}$

$$\mathfrak{B} = (\mu)\,\mathfrak{H},$$

of

$$\mathfrak{H} = (q)\,\mathfrak{B} \qquad (4)$$

Zeggen wij dat ergens een electromotorische kracht werkt, voorgesteld door $\mathfrak{E}_e$, of door het reëele deel van een complexen vector $\mathfrak{E}_e$, dan bedoelen wij daarmede dat de stroom $\mathfrak{C}$ op dezelfde wijze van den vector $\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_e$ afhangt, als anders van $\mathfrak{E}$ alleen, zoodat

$$\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_e = (p)\,\mathfrak{C} \qquad (5)$$

is. Op dergelijke wijze kunnen wij ook, een magnetomotorische kracht $\mathfrak{H}_e$ invoerende, (4) vervangen door

$$\mathfrak{H} + \mathfrak{H}_e = (q)\,\mathfrak{B} \qquad (6)$$

Deze vector $\mathfrak{H}_e$ is intusschen niet anders dan een fictieve grootheid, waarvan de invoering alleen dient om zekere stellingen, die op de werkelijk bestaande grootheden betrekking hebben, gemakkelijker te bewijzen.

Wij zullen onderstellen dat tusschen de in (p) en (q) samengevatte coefficienten de betrekkingen bestaan:

$$p_{12} = p_{21},\ p_{23} = p_{32},\ p_{31} = p_{13}, \qquad (7)$$

en

$$q_{12} = q_{21},\ q_{23} = q_{32},\ q_{31} = q_{13} \qquad (8)$$

Inderdaad zijn deze, met hoogstens een enkele uitzondering, in alle gevallen van toepassing.

Voor isotrope lichamen gaan (5) en (6) over in

$$\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_e = p\,\mathfrak{C} \qquad (9)$$
$$\mathfrak{H} + \mathfrak{H}_e = q\,\mathfrak{B} \qquad (10)$$

Er is nu slechts één complexe coefficient p en eveneens één coefficient q.

§ 3. Aan het vraagstuk waarom het ons te doen is, moeten wij eenige andere laten voorafgaan. Vooreerst beschouwen wij de trillingen die in een onbegrensd homogeen en isotroop lichaam door

gegeven electromotorische en magnetomotorische krachten van de frequentie n worden opgewekt; wij zullen daarbij met de complexe vectoren werken.

Uit (1) volgt

$$rot\ rot\ \mathfrak{H} = \frac{1}{c}\ rot\ \dot{\mathfrak{E}},$$

of

$$grad\ div\ \mathfrak{H} - \triangle\ \mathfrak{H} = \frac{1}{c}\ rot\ \dot{\mathfrak{E}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

en eveneens uit (2)

$$grad\ div\ \mathfrak{E} - \triangle\ \mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\ rot\ \dot{\mathfrak{B}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Verder heeft men, steeds de vergelijkingen (1), (2), (9) en (10) gebruikende,

$$div\ \mathfrak{B} = 0 \quad , \quad div\ \mathfrak{C} = 0,$$

$$div\ \mathfrak{H} = -\ div\ \mathfrak{H}_e,\ div\ \mathfrak{E} = -\ div\ \mathfrak{E}_e,$$

$$rot\ \mathfrak{C} = \frac{1}{p}(\,rot\ \mathfrak{E} + rot\ \mathfrak{E}_e\,) = -\frac{1}{pc}\dot{\mathfrak{B}} + \frac{1}{p}\ rot\ \mathfrak{E}_e$$

$$= -\ \frac{1}{pqc}(\dot{\mathfrak{H}} + \dot{\mathfrak{H}}_e\,) + \frac{1}{p}\ rot\ \mathfrak{E}_e,$$

$$rot\ \dot{\mathfrak{B}} = \frac{1}{q}\ (rot\ \dot{\mathfrak{H}} + rot\ \dot{\mathfrak{H}}_e\,) = \frac{1}{qc}\dot{\mathfrak{C}} + \frac{1}{q}\ rot\ \dot{\mathfrak{H}}_e$$

$$= \frac{1}{pqc}(\dot{\mathfrak{E}} + \dot{\mathfrak{E}}_e) + \frac{1}{q} rot\ \dot{\mathfrak{H}}_e,$$

zoodat (11) en (12) overgaan in

$$\triangle\ \mathfrak{H} - \frac{1}{pqc^2}\ \ddot{\mathfrak{H}} = -\ grad\ div\ \mathfrak{H}_e + \frac{1}{pqc^2}\ddot{\mathfrak{H}}_e - \frac{1}{pc} rot\ \dot{\mathfrak{E}}_e,$$

$$\triangle\ \mathfrak{E} - \frac{1}{pqc^2}\ \ddot{\mathfrak{E}} = -\ grad\ div\ \mathfrak{E}_e + \frac{1}{pqc^2}\ \ddot{\mathfrak{E}}_e + \frac{1}{qc}\ rot\ \dot{\mathfrak{H}}_e.$$

Voert men dus twee hulpvectoren $\mathfrak{A}$ en $\mathfrak{Q}$ in, bepaald door de vergelijkingen

$$\triangle\ \mathfrak{A} - \frac{1}{pqc^2}\ddot{\mathfrak{A}} = -\ \mathfrak{E}_e \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

en

$$\triangle\ \mathfrak{Q} - \frac{1}{pqc^2}\ddot{\mathfrak{Q}} = -\ \mathfrak{H}_e, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

dan is

$$\mathfrak{H} = grad\ div\ \mathfrak{Q} - \frac{1}{pqc^2}\ \ddot{\mathfrak{Q}} + \frac{1}{pc}\ rot\ \dot{\mathfrak{A}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

$$\mathfrak{E} = grad\ div\ \mathfrak{A} - \frac{1}{pqc^2}\ \ddot{\mathfrak{A}} - \frac{1}{qc}\ rot\ \dot{\mathfrak{Q}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Stelt men

$$v^2 = i\,p\,q\,n\,c^2, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (17)$$

dan gaan de vergelijkingen (13) en (14) over in

$$\Delta\,\mathfrak{A} - \frac{1}{v^2}\ddot{\mathfrak{A}} = -\,\mathfrak{E}_e\,,$$

$$\Delta\,\mathfrak{Q} - \frac{1}{v^2}\ddot{\mathfrak{Q}} = -\,\mathfrak{H}_e,$$

waarvan de oplossing is

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{4\pi}\int \frac{1}{r}\,\mathfrak{E}_e\Big(t-\frac{r}{v}\Big)\,d\,S, \quad \ldots \ldots \quad (18)$$

$$\mathfrak{Q} = \frac{1}{4\pi}\int \frac{1}{r}\,\mathfrak{H}_e\Big(t-\frac{r}{v}\Big)\,d\,S. \quad \ldots \ldots \quad (19)$$

Hier is $d\,S$ een volume-element op een afstand r van het punt, waarvoor men $\mathfrak{A}$ en $\mathfrak{Q}$ wil berekenen, terwijl de index $\left(t-\frac{r}{v}\right)$ aanwijst dat men in de voor dat volume-element geldende uitdrukkingen voor $\mathfrak{E}_e$ en $\mathfrak{H}_e$, t door $t-\frac{r}{v}$ moet vervangen.

Wij zullen het door (17) onbepaald gelaten teeken van v zoo kiezen, dat de uitkomsten een voortplanting voorstellen, *uitgaande* van de volume-elementen waar $\mathfrak{E}_e$ en $\mathfrak{H}_e$ werken.

Voor den aether is $q = 1$, en, zooals men gemakkelijk inziet, $\frac{1}{p} = i\,n$, zoodat $v = c$ wordt.

§ 4. Wij zullen in de tweede plaats de energievergelijking noodig hebben. Wij stellen deze op voor een willekeurig stelsel van lichamen, waarin wij intusschen alle scherpe afscheidingen van de eene stof en de andere door geleidelijke overgangen vervangen; wij doen daarmee aan de algemeenheid niet te kort, daar wij de dikte der overgangslagen ten slotte tot 0 kunnen laten naderen. Verder zullen wij nu van de denkbeeldige magnetomotorische krachten afzien, en aannemen dat de coefficienten μ, en dus ook de coefficienten q alle reëel zijn. Wat p_{11}, p_{12}, enz. in de formule (5) betreft, deze splitsen wij in reëele deelen, die wij α_{11}, α_{12}, enz. en imaginaire die wij $-\,i\,\beta_{11}, -\,i\,\beta_{12}$, enz. zullen noemen, zoodat $p_{11} = \alpha_{11} - i\,\beta_{11}$, enz. is. Wij kunnen dan voor (5) schrijven

$$\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_e = (\alpha)\,\mathfrak{C} - i\,(\beta)\,\mathfrak{C} \quad \ldots \ldots \quad (20)$$

of ook, wanneer wij een nieuwen vector $\mathfrak{D}$ invoeren, bepaald door

$$\mathfrak{C} = \dot{\mathfrak{D}}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (21)$$

$$\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_e = (\alpha)\,\mathfrak{C} + n\,(\beta)\,\mathfrak{D} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Bij de afleiding der energievergelijking zullen wij onder $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{E}_e$, $\mathfrak{H}$, enz. de werkelijke vectoren verstaan. Voor deze gelden de vergelijkingen (1), (2) en (21), en ook, daar μ, α en β reëel zijn, (4) en (22).

Uit (1) en (2) volgt nu onmiddellijk

$$c\,\{(\mathfrak{H}\,.\,rot\,\mathfrak{E}) - (\mathfrak{E}\,.\,rot\,\mathfrak{H}\} = -(\mathfrak{H}\,.\,\dot{\mathfrak{B}}) - (\mathfrak{E}\,.\,\mathfrak{C}).$$

Het eerste lid hiervan is

$$div\,\mathfrak{S},$$

wanneer wij den vector $\mathfrak{S}$ door

$$\mathfrak{S} = c\,[\mathfrak{E}\,.\,\mathfrak{H}], \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

d. w. z. als het met c vermenigvuldigde vector-product van $\mathfrak{E}$ en $\mathfrak{H}$ bepalen.

In het tweede lid is vooreerst, zooals met inachtneming van (8) uit (4) volgt,

$$(\mathfrak{H}\,.\,\dot{\mathfrak{B}}) = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\,(\mathfrak{H}\,.\,\mathfrak{B})$$

en verder, met het oog op (7), (21) en (22),

$$(\mathfrak{E}\,.\,\mathfrak{C}) = (\,(\alpha)\,\mathfrak{C}\,.\,\mathfrak{C}) + \frac{1}{2}\,n\,\frac{\partial}{\partial t}\,(\,(\beta)\,\mathfrak{D}\,.\,\mathfrak{D}) - (\mathfrak{E}_e\,.\,\mathfrak{C}).$$

De vergelijking gaat dus over in

$$(\mathfrak{E}_e\,.\,\mathfrak{C}) = (\,(\alpha)\,\mathfrak{C}\,.\,\mathfrak{C}) + \frac{1}{2}\,n\,\frac{\partial}{\partial t}((\beta)\,\mathfrak{D}\,.\,\mathfrak{D}) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\,(\mathfrak{H}\,.\,\mathfrak{B}) + div\,\mathfrak{S}.$$

Het is duidelijk wat hier de physische beteekenis der verschillende termen is. In het eerste lid staat de arbeid der electromotorische kracht per volume- en per tijdseenheid; in het tweede lid is, eveneens per volume- en per tijdseenheid,

$$w = (\,(\alpha)\,\mathfrak{C}.\,\mathfrak{C}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

de warmteontwikkeling. Verder is $\frac{1}{2}\,(\mathfrak{H}.\,\mathfrak{B})$ het magnetische arbeidsvermogen en $\frac{1}{2}\,n\,(\,(\beta)\,\mathfrak{D}.\,\mathfrak{D})$ het electrische arbeidsvermogen per volume-eenheid, terwijl eindelijk de vector $\mathfrak{S}$ den energiestroom voorstelt en dus, als dS een volume-element is, $div\,\mathfrak{S}\,dS$ de hoeveelheid energie beteekent, die door het oppervlak van het element meer naar buiten dan naar binnen stroomt.

§ 5. Wij zullen verder een stelling noodig hebben, die ik op iets meer omslachtige en minder algemeene wijze reeds vroeger heb afgeleid. Om er toe te geraken zullen wij nu *wel* magnetomotorische

krachten onderstellen en met de complexe vectoren werken, zoodat wij van (5) en (6) gebruik kunnen maken.

Wij beschouwen *twee* verschillende toestanden, beide met de frequentie n, die in het stelsel van lichamen kunnen bestaan; de letters $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$, enz. zullen op den eenen toestand, en dezelfde letters met accenten op den anderen betrekking hebben. Wij gaan te werk op een wijze die veel overeenkomst heeft met de bewerkingen van de vorige §; alleen zullen wij nu grootheden die op den eenen toestand betrekking hebben, combineeren met grootheden die bij den anderen behooren. Vooreerst is

$$c\{(\mathfrak{H}'.\, rot\, \mathfrak{E}) - (\mathfrak{E}.\, rot\, \mathfrak{H}')\} = -(\mathfrak{H}'.\, \dot{\mathfrak{B}}) - (\mathfrak{E}.\, \dot{\mathfrak{C}}').$$

Voor het eerste lid mogen wij schrijven

$$c\, div\, [\mathfrak{E}.\, \mathfrak{H}']$$

en in het tweede lid is

$$(\mathfrak{H}'.\, \dot{\mathfrak{B}}) = in\, (\mathfrak{H}'.\, \mathfrak{B}) = in\, ((q)\, \mathfrak{B}'.\, \mathfrak{B}) - (\mathfrak{H}'_e\; \dot{\mathfrak{B}}),$$

$$(\mathfrak{E}.\, \dot{\mathfrak{C}}') = ((p)\, \dot{\mathfrak{C}}.\, \mathfrak{C}') - (\mathfrak{E}_e\; \dot{\mathfrak{C}}'),$$

zoodat wij vinden

$$c\, div\, [\mathfrak{E}.\, \mathfrak{H}'] = -in\, ((q)\, \mathfrak{B}'.\, \mathfrak{B}) - ((p)\, \dot{\mathfrak{C}}.\, \mathfrak{C}') + (\mathfrak{H}'_e.\, \dot{\mathfrak{B}}) + (\mathfrak{E}_e.\, \dot{\mathfrak{C}}').$$

Van deze vergelijking trekken wij nu die af, welke wij krijgen wanneer wij de grootheden zonder accenten door de overeenkomstige met accenten, en omgekeerd, vervangen. Daar, zooals uit (8) en (7) volgt,

$$((q)\, \mathfrak{B}'.\, \mathfrak{B}) = ((q)\, \mathfrak{B}.\, \mathfrak{B}') \text{ en } ((p)\, \dot{\mathfrak{C}}.\, \mathfrak{C}') = ((p)\, \dot{\mathfrak{C}}'.\, \mathfrak{C})$$

is, wordt de uitkomst

$$c\{div\, [\mathfrak{E}.\, \mathfrak{H}'] - div\, [\mathfrak{E}'.\, \mathfrak{H}]\} = (\mathfrak{H}'_e\; \dot{\mathfrak{B}}) - (\mathfrak{H}_e.\, \dot{\mathfrak{B}}') + (\mathfrak{E}_e.\, \dot{\mathfrak{C}}') - (\mathfrak{E}'_e.\, \dot{\mathfrak{C}}).$$

Wij vermenigvuldigen dit eindelijk met een volume-element dS en integreeren over de ruimte binnen een gesloten oppervlak σ. Dan komt er, wanneer wij de aan dit laatste naar buiten getrokken normaal door n voorstellen,

$$c\int\{[\mathfrak{E}.\, \mathfrak{H}']_n - [\mathfrak{E}'.\, \mathfrak{H}]_n\}\, d\sigma = \int\{(\mathfrak{H}'_e.\dot{\mathfrak{B}}) - (\mathfrak{H}_e.\dot{\mathfrak{B}}') + (\mathfrak{E}_e.\dot{\mathfrak{C}}') - (\mathfrak{E}'_e.\dot{\mathfrak{C}})\}\, dS \quad (25)$$

§ 6. Er zijn een aantal gevallen waarin het eerste lid dezer vergelijking verdwijnt.

a. Vooreerst kan het voorkomen dat het stelsel lichamen aan alle zijden begrensd is en er geen straling tusschen het stelsel en de omgeving bestaat: wij kunnen het b.v. opsluiten in een omhulsel dat aan de buitenzijde volkomen spiegelend is. Ligt dan het gesloten oppervlak σ buiten het omhulsel, dan mogen wij stellen dat aan dat oppervlak overal $\mathfrak{E} = 0$, $\mathfrak{E}' = 0$, $\mathfrak{H} = 0$, $\mathfrak{H}' = 0$ is.

b. Wanneer het omhulsel volkomen geleidend en dus ook aan de

binnenzijde volkomen spiegelend is, staat aan die binnenzijde zoowel de electrische kracht $\mathfrak{E}$, als de electrische kracht $\mathfrak{E}'$ loodrecht op den wand. Dan is dus, wanneer wij het oppervlak σ met het binnenoppervlak van het omhulsel laten samenvallen. in elk punt van σ

$$[\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{H}']_n = 0 \text{ en } [\mathfrak{E}' \cdot \mathfrak{H}]_n = 0.$$

c. Eindelijk kunnen wij een stelsel beschouwen, dat in een eindige ruimte ligt en omringd is door aether, in welken zich de straling van het stelsel tot op oneindigen afstand voortplant. Nemen wij dan voor het oppervlak σ een bol met oneindig grooten straal, dan is in elk punt de grootheid onder het integraalteeken 0. Daar wij de coordinaatassen willekeurig kunnen kiezen, is het voldoende, dit aan te toonen voor het punt P waar een lijn uit het middelpunt O in de richting der positieve x-as getrokken den bol snijdt. Daarbij mogen wij ons in $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{E}'$ en $\mathfrak{H}'$ bepalen tot termen die omgekeerd evenredig met de eerste macht van den afstand OP zijn.

Doen wij dit, dan mogen wij, zooals welbekend is, stellen dat bij beide bewegingstoestanden in het punt P een voortplanting in de richting OP bestaat, waarbij zoowel de electrische als de magnetische kracht loodrecht op OP staat, terwijl de beide vectoren ook onderling loodrecht zijn. Wij hebben dan, als wij onder a en b, a' en b' zekere complexe grootheden verstaan,

$$\mathfrak{E}_x = 0,\ \mathfrak{E}_y = ae^{int}, \qquad \mathfrak{E}_z = be^{int},$$
$$\mathfrak{H}_x = 0,\ \mathfrak{H}_y = -be^{int}, \quad \mathfrak{H}_z = ae^{int},$$
$$\mathfrak{E}'_x = 0,\ \mathfrak{E}'_y = a'e^{int}, \qquad \mathfrak{E}'_z = b'e^{int},$$
$$\mathfrak{H}'_x = 0,\ \mathfrak{H}'_y = -b'e^{int}, \quad \mathfrak{H}'_z = a'e^{int},$$

en hieruit volgt, als wij in aanmerking nemen dat in het punt P de normaal aan het boloppervlak de richting der x-as heeft,

$$[\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{H}']_n - [\mathfrak{E}' \cdot \mathfrak{H}]_n = (\mathfrak{E}_y \mathfrak{H}'_z - \mathfrak{E}_z \mathfrak{H}'_y) - (\mathfrak{E}'_y \mathfrak{H}_z - \mathfrak{E}'_z \mathfrak{H}_y) = 0.$$

Uit het voorgaande blijkt dat in verschillende gevallen het eerste lid van (25) verdwijnt, zoodat de vergelijking overgaat in

$$\int \{(\mathfrak{E}'_e \cdot \mathfrak{C}) - (\mathfrak{H}'_e \cdot \dot{\mathfrak{B}})\}\, dS = \int \{(\mathfrak{E}_e \cdot \mathfrak{C}') - (\mathfrak{H}_e \cdot \dot{\mathfrak{B}}')\} dS \quad . \quad (26)$$

§ 7. Wij zullen in het bijzonder het geval beschouwen, dat een electromotorische of een magnetomotorische kracht alleen binnen een oneindig kleine ruimte S werkt. Bestaat in zulk een ruimte, liggende aan het punt P, een electromotorische kracht $\mathfrak{a}\, e^{int}$, waarin $\mathfrak{a}$ een reëelen vector voorstelt, die in alle punten van S dezelfde richting h en dezelfde grootte $|\mathfrak{a}|$ heeft, dan zeggen wij dat in het punt P een „electromotorische werking" van de richting h bestaat, waarvan de amplitudo en de phase door het reëele deel van $|\mathfrak{a}|\, S\, e^{int}$ bepaald wordt; wij stellen die werking door het teeken

$$\mathfrak{a}\, S\, e^{int}$$

voor. Zeggen wij dat in het punt P een „magnetomotorische werking” bestaat, die door deze uitdrukking wordt aangegeven, dan heeft dat een overeenkomstige beteekenis.

Uit de vergelijking (26) kunnen wij nu gemakkelijk een paar merkwaardige stellingen afleiden.

a. Stel vooreerst dat overal zoowel $\mathfrak{H}_e = 0$ als $\mathfrak{H}'_e = 0$ is, maar dat in het eerste geval in een punt P een electromotorische werking $\mathfrak{a}\, S\, e^{int}$ in de richting h, en in het tweede geval in een punt P' een electromotorische werking $\mathfrak{a}'\, S'\, e^{int}$ in de richting h' bestaat. Dan reduceeren zich de beide leden van (26) tot integralen over de oneindig kleine ruimten S' en S; men vindt nl., wanneer men den electrischen stroom die in het eerste geval in P' bestaat, door $\mathfrak{C}_{P'}$ en den stroom die in het tweede geval in P wordt gevonden, door $\mathfrak{C}'_P$ voorstelt,

$$(\mathfrak{a}' \,.\, \mathfrak{C}_{P'})\, S' = (\mathfrak{a} \,.\, \mathfrak{C}'_P)\, S\,,$$

en dus, wanneer men aanneemt dat

$$|\, \mathfrak{a} \,|\, S = |\, \mathfrak{a}' \,|\, S'$$

is,

$$\mathfrak{C}_{h'P'} = \mathfrak{C}'_{hP} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Is nu

$$\mathfrak{C}_{h'P'} = \mu\, e^{i(nt+\nu)} \quad \text{en} \quad \mathfrak{C}'_{hP} = \mu'\, e^{i(nt+\nu')}\,,$$

dan vereischt de gelijkheid van beide grootheden, dat

$$\mu = \mu'\,,\ \nu = \nu'$$

is. De vergelijking (27) heeft dus de volgende beteekenis: Wanneer een electromotorische werking die in een punt P in de richting h plaats heeft, in een punt P' een stroom teweegbrengt, waarvan de ontbondene volgens een willekeurige richting h' de amplitudo μ en de phase ν heeft, dan zal een electromotorische werking in P' in de richting h', als zij in amplitudo en phase met de zooevengenoemde electromotorische werking overeenstemt, in het punt P een stroom doen ontstaan waarvan de ontbondene volgens de richting h juist diezelfde amplitudo μ en diezelfde phase ν heeft.

b. Is overal $\mathfrak{E}'_e = 0$, $\mathfrak{H}_e = 0$ en bestaat in het eerste geval in een punt P dezelfde electromotorische werking in de richting h, die wij zooeven onderstelden, daarentegen in het tweede geval in het punt P' in de richting h' een magnetomotorische werking $\mathfrak{a}'\, S'\, e^{int}$, dan is

$$-(\mathfrak{a}' \,.\, \dot{\mathfrak{B}}_{P'})\, S' = (\mathfrak{a} \,.\, \mathfrak{C}'_P)\, S,$$

dus, wanneer men

$$|\mathfrak{a}|\, S = |\mathfrak{a}'|\, S'$$

stelt,

$$-\dot{\mathfrak{B}}_{h'P'} = \mathfrak{C}'_{hP}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

wat evenals (27) in woorden kan worden uitgedrukt.

§ 8. Voor de bepaling der in verschillende gevallen plaats hebbende absorptie is de uitdrukking (24) voor de warmteontwikkeling van belang; daarin is $\mathfrak{E}$ de werkelijke stroom.

Stellen wij den vector $(\alpha)\,\mathfrak{E}$ door $\mathfrak{F}$ voor, zoodat

$$\mathfrak{F}_x = \alpha_{11}\,\mathfrak{E}_x + \alpha_{12}\,\mathfrak{E}_y + \alpha_{13}\,\mathfrak{E}_z, \text{ enz.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

is, dan heeft men

$$w = (\mathfrak{F} \,.\, \mathfrak{E}).$$

Volgens een bekende stelling kunnen nu de coordinaatassen altijd zoo worden gekozen, dat de coëfficienten α_{12}, α_{23}, α_{31} in de vergelijkingen (29) 0 worden. Duiden wij voor dit geval de waarden van α_{11}, α_{22}, α_{33} door a_1, a_2, a_3 aan, dan gaan de vergelijkingen over in

$$\mathfrak{F}_x = a_1\,\mathfrak{E}_x, \quad \mathfrak{F}_y = a_2\,\mathfrak{E}_y, \quad \mathfrak{F}_z = a_3\,\mathfrak{E}_z,$$

en de uitdrukking voor de warmteontwikkeling in

$$w = a_1\,\mathfrak{E}_x^2 + a_2\,\mathfrak{E}_y^2 + a_3\,\mathfrak{E}_z^2 \,. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Wij zullen de richtingen die wij, om deze vereenvoudiging te bereiken, aan de assen moeten geven, de *hoofdrichtingen* noemen, waarbij valt op te merken, vooreerst dat bij deze keus der assen de coefficienten β_{12}, β_{23}, β_{31}, en dus ook p_{12}, p_{23}, p_{31} *niet* behoeven te verdwijnen, en ten tweede dat in het algemeen de stand der hoofdrichtingen niet voor alle frequenties dezelfde zal zijn. Dit laatste volgt uit de omstandigheid dat de coefficienten in (29) van de waarde van n kunnen afhangen.

In een isotroop lichaam kunnen wij voor de hoofdrichtingen drie willekeurige onderling loodrechte richtingen nemen.

§ 9. Na dit alles op den voorgrond gesteld te hebben, zullen wij in de volgende §§ als volgt te werk gaan. Wij beschouwen de absorptie door een zeer dun plaatje dat in loodrechte richting door een stralenbundel wordt getroffen. Uit de uitkomst leiden wij met behulp van de bekend ondersteIde verhouding tusschen het emissie- en het absorptievermogen, de hoeveelheid energie af, die het plaatje in loodrechte richting uitstraalt; daarna zoeken wij de intensiteit van electromotorische krachten die in het plaatje moeten werken (§ 1) om de gevonden uitstraling teweeg te brengen. Dit brengt ons tot eene onderstelling omtrent de in het algemeen in de volume-elementen van een lichaam werkende electromotorische krachten en wij toonen dan aan dat, als deze bestaan, inderdaad in een willekeurig stelsel van lichamen aan de voorwaarde van het stralingsevenwicht voldaan is.

§ 10. Wij nemen aan dat het plaatje homogeen en door aether

omringd is; verder dat de zijvlakken evenwijdig loopen aan de eerste en de tweede hoofdrichting, die wij tot x- en y-as kiezen. Den oorsprong der coördinaten O nemen wij in het voorvlak, d. w. z. in het vlak dat naar de invallende stralen gekeerd is; de z-as trekken wij van O af naar buiten. Bij de berekening der absorptie met behulp van de formule (30) hebben wij alleen op de componenten van $\mathfrak{S}$ en op die van $\mathfrak{E}$, waardoor zij bepaald worden, te letten en hierbij ontstaat een aanmerkelijke vereenvoudiging wanneer wij de dikte Δ als oneindig klein beschouwen, en ons bij de berekening der absorptie tot grootheden die met betrekking tot Δ van de eerste orde zijn, bepalen. Dan mogen wij nl. in w, welke uitdrukking voor de volume-eenheid geldt, en dus in $\mathfrak{S}$ en $\mathfrak{E}$, grootheden van de eerste orde weglaten. Dit heeft tengevolge dat wij van de veranderingen die $\mathfrak{S}$ en $\mathfrak{E}$ in de richting der dikte ondergaan, mogen afzien. Bovendien volgt uit de bekende continuiteitsvoorwaarden dat $\mathfrak{E}_x$ en $\mathfrak{E}_y$ in het plaatje hetzelfde zijn als in den aether in de onmiddellijke nabijheid van het voorvlak en dat, evenals in dien aether, $\mathfrak{S}_z = 0$ is. Voor $\mathfrak{E}_x$ en $\mathfrak{E}_y$ mogen wij zelfs de waarden nemen, die in de invallende stralen bestaan, want de waarden die op de teruggekaatste betrekking hebben, zijn bij een oneindig dun plaatje oneindig klein.

Het blijkt dus dat, wanneer de invallende beweging gegeven is, in de drie vergelijkingen die de componenten van $\mathfrak{E}$ en $\mathfrak{S}$ met elkaar verbinden, alleen $\mathfrak{S}_x$, $\mathfrak{S}_y$, $\mathfrak{S}_z$ onbekend zijn, zoodat deze grootheden kunnen worden bepaald. Intusschen zullen wij het opstellen en het oplossen dezer vergelijkingen niet noodig hebben.

Het verdient verder nog opmerking dat bij enkelvoudige trillingen de gemiddelde waarde van w over een tijdsverloop dat vele trillingstijden omvat, door

$$w = \frac{1}{2} \{ a_1 (\mathfrak{S}_x)^2 + a_2 (\mathfrak{S}_y)^2 + a_3 (\mathfrak{S}_z)^2 \} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

kan worden voorgesteld, waarin $(\mathfrak{S}_x)$, $(\mathfrak{S}_y)$, $(\mathfrak{S}_z)$ de *amplituden* der stroomcomponenten zijn.

§ 11. Stel nu dat het plaatje door loodrecht invallende stralen wordt getroffen, waarbij de electrische kracht de richting der x-as en de amplitudo a heeft. Dan bedraagt, zooals men gemakkelijk vindt, het invallende arbeidsvermogen voor een element ω van het voorvlak per tijdseenheid

$$\frac{1}{2} c a^2 \omega \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

In het plaatje ontstaan nu electrische stroomen in de richtingen der x- en der y-as, waarvan de amplituden evenredig met a zijn,

zoodat, als r en s twee factoren zijn, die wij niet nader behoeven aan te geven,

$$(\mathfrak{E}_x) = f\,a \quad , \quad (\mathfrak{E}_y) = g\,a$$

is. De warmteontwikkeling in het deel $\omega\,\Delta$ van het plaatje bedraagt dientengevolge volgens (31)

$$\frac{1}{2}(\alpha_1 f^2 + \alpha_2 g^2)\,a^2\,\omega\,\Delta.$$

Dit gedeeld door (32) geeft ons voor den absorptiecoefficient

$$A = \frac{1}{c}(\alpha_1 f^2 + \alpha_2 g^2)\,\Delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

Verbeelden wij ons nu in een punt der z-as, dat vóór het plaatje op een grooten afstand r daarvan ligt, een vlakte-element ω' loodrecht op die as geplaatst. Wij kunnen de electrische trillingen die door het plaatje worden uitgezonden, ontbinden in bewegingen met verschillende frequenties en bovendien in trillingen evenwijdig aan de x- en de y-as. Na dit gedaan te hebben, kunnen wij letten op het arbeidsvermogen dat per tijdseenheid door ω' gaat, voor zoover het behoort bij de trillingen met de eerstgenoemde richting en bij stralen waarvan de frequentie tusschen n en $n + d\,n$ ligt. Werd het plaatje vervangen door een volkomen zwart lichaam, achter een opening ω in een scherm dat met het voorvlak van het plaatje samenvalt, dan zou het bedrag van dat arbeidsvermogen kunnen worden voorgesteld door

$$\frac{k\,\omega\,\omega'\,dn}{r^2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

wat wij ook kunnen opvatten als de verhouding van het op de aangegeven wijze opgevatte emissievermogen van een willekeurig lichaam en zijn absorptievermogen. De hier voorkomende coefficient k is een universeele functie van n en de temperatuur; hij kan na de experimenteele onderzoekingen der laatste jaren als bekend beschouwd worden.

De hoeveelheid arbeidsvermogen die het volume

$$\omega\,\Delta = S$$

van het plaatje door het element ω' heen uitstraalt, voor zoover het behoort bij trillingen van de genoemde richting en frequentie, wordt nu volgens de wet van Kirchhoff gevonden als men (34) met (33) vermenigvuldigt; zij bedraagt dus

$$\frac{k\,S\,(\alpha_1 f^2 + \alpha_2 g^2)\,\omega'\,dn}{c\,r^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Wij zullen nu bewijzen dat bij zekere nader aan te geven electro-

motorische krachten in het plaatje werkelijk deze energie uitgestraald wordt.

§ 12. Vooreerst stellen wij de vraag wat de amplitudo a_1 eener in de richting der x-as werkende electromotorische kracht met de frequentie n moet zijn, opdat tengevolge der daardoor opgewekte trillingen een hoeveelheid arbeidsvermogen

$$\frac{k\,S\,a_1\,f^2\,\omega'\,dn}{c\,r^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

per tijdseenheid door het element ω' aan het punt P stroomt, en wel moet hierbij sprake zijn van electrische trillingen in de richting der x-as. Daar het door ω' stroomende arbeidsvermogen de waarde

$$\frac{1}{2}\,c\,b^2\,\omega'$$

heeft, wanneer b de amplitude van $\mathfrak{E}_x$ in het punt P is, moet

$$b = \frac{f}{cr}\sqrt{2k\,S\,a_1\,dn}$$

zijn, waaruit men voor de amplitudo van den electrischen stroom $\mathfrak{C}_x = \dot{\mathfrak{E}}_x$ vindt

$$\frac{nf}{cr}\sqrt{2k\,S\,a_1\,dn} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Derhalve moet de gezochte amplitude a_1 van $\mathfrak{E}_{ex}$ in het deel S der plaat zoodanige grootte hebben, dat de daardoor in het punt P voortgebrachte stroom $\mathfrak{C}_x$ de amplitudo (37) heeft. Maar dan moet, en hier is ons de stelling van § 7, a van dienst, ook omgekeerd een electromotorische kracht $\mathfrak{E}_{ex}$, werkende in een volume-element S van den aether bij het punt P, met de amplitude a_1, in de plaat een stroom $\mathfrak{C}_x$ met de amplitude (37) teweeg brengen. Dit is de voorwaarde waardoor wij a_1 zullen bepalen.

§ 13. Wij kunnen nu van de formules (18), (19) en (16) gebruik maken. Is in een volume-element S van den aether $\mathfrak{E}_{ex} = a_1\,e^{int}$, $\mathfrak{E}_{ey} = 0$, $\mathfrak{E}_{ez} = 0$, dan is

$$\mathfrak{A}_x = \frac{a_1\,S}{4\,\pi\,r}\,e^{in\left(t-\frac{r}{c}\right)},\ \mathfrak{A}_y = 0,\ \mathfrak{A}_z = 0,\ \mathfrak{Q} = 0$$

en

$$\mathfrak{E}_x = \frac{\partial^2\,\mathfrak{A}_x}{\partial\,x^2} + \frac{n^2}{c^2}\mathfrak{A}_x\,,$$

waarbij gebruik gemaakt is van

$$p = \frac{1}{in},\quad q = 1,\quad \dot{\mathfrak{A}}'_x = in\,\mathfrak{A}_x\,.$$

Bepalen wij ons, zooals wij mogen doen, tot termen met de eerste

macht van $\frac{1}{r}$, dan is in punten der door P gaande z-as $\frac{\partial^2 \mathfrak{A}_x}{\partial x^2} = 0$.
Voor den aether in O in de onmiddellijke nabijheid der plaat is dus

$$\mathfrak{E}_x = \frac{a_1 n^2 \mathrm{S}}{4 \pi c^2 r} e^{in\left(t - \frac{r}{c}\right)},$$

waarvan de amplitudo is

$$\frac{a_1 n^2 \mathrm{S}}{4 \pi c^2 r} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (38)$$

Daaruit volgt voor de amplitude van $\mathfrak{E}_x$ in de plaat

$$\frac{a_1 n^2 \mathrm{S} f}{4 \pi c^2 r}$$

en door dit aan (37) gelijk te stellen vindt men de gezochte uitkomst

$$a_1 = \frac{4 \pi c}{n} \sqrt{\frac{2 k \alpha_1 dn}{\mathrm{S}}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (39)$$

Hierin is S het volume van het beschouwde deel der plaat. Wij kunnen nu echter dit volume in een groot aantal volume-elementen **s** verdeelen en dezelfde uitstraling teweegbrengen, wanneer wij in elk dergelijk deel een electromotorische kracht in de richting der x-as met de amplitudo

$$a_1 = \frac{4 \pi c}{n} \sqrt{\frac{2 k \alpha_1 dn}{\mathbf{s}}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (40)$$

laten werken en onderstellen dat tusschen de electromotorische krachten in de verschillende elementen **s** alle mogelijke phaseverschillen bestaan. Evenals nl. de kracht met de amplitudo (39) de uitstraling (36) tengevolge heeft, zal de kracht met de amplitudo (40) een uitstraling

$$\frac{k\, \mathbf{s}\, \alpha_1 f^2 \omega' dn}{c r^2}$$

ten gevolge hebben. Een dergelijke uitdrukking geldt voor elk element **s** en wij mogen al die uitdrukkingen bij elkaar optellen omdat wegens onze onderstelling de trillingen die de verschillende elementen **s** naar het punt P zenden, daar alle mogelijke phasen hebben en als geheel onafhankelijk van elkaar beschouwd kunnen worden.

Men komt dus weer tot de straling (36) terug.

§ 14. De processen in het binnenste van een volume-element, die de uitstraling teweegbrengen, zijn ongetwijfeld door den toestand van dat element geheel bepaald, en hetzelfde moet gelden van de fictieve electromotorische krachten waardoor wij die processen vervangen. Aan deze voorwaarde wordt door de uitdrukking (40) voldaan en het is nu duidelijk, dat dergelijke uitdrukkingen moeten gelden

voor de electromotorische krachten volgens de twee andere hoofdrichtingen; wij moeten daaraan de amplituden

$$a_2 = \frac{4\pi c}{n}\sqrt{\frac{2ka_2dn}{s}}\ ,\quad a_3 = \frac{4\pi c}{n}\sqrt{\frac{2ka_3dn}{s}}\quad .\ .\ (41)$$

toeschrijven. Daarbij zullen wij onderstellen dat deze electromotorische krachten geheel onafhankelijk zijn van die welke wij eerst beschouwd hebben en van elkaar, en dat er ook geenerlei verband is tusschen de werkingen in het eene en het andere volume-element. Dan zullen wij altijd de stralingsintensiteiten, door de verschillende oorzaken teweeggebracht, bij elkaar mogen optellen.

Wij herinneren er nu aan dat (§ 11) het deel S der plaat in het punt P zoo sterke electrische trillingen evenwijdig aan de x-as moet teweegbrengen, dat de straling door het element ω' de sterkte (35) heeft en dat wij nog alleen van het deel (36) dier straling rekenschap hebben gegeven.

Wij zullen nu aantoonen dat het deel

$$\frac{k\,S\,a_2\,g^2\,\omega'\,dn}{c\,r^2}\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ (42)$$

juist aan de electromotorische krachten in de richting der y-as kan worden toegeschreven, terwijl die welke in de richting der z-as werken, niets tot de straling door ω' bijdragen. Daarmede is dan bewezen dat, wanneer in elk volume-element de ondersteld electromotorische krachten bestaan, het plaatje, wat de electrische trillingen evenwijdig aan de x-as betreft, juist zooveel uitstraalt als het volgens de wet van KIRCHHOFF moet doen en men kan op dezelfde wijze zich er van overtuigen dat dit ook wat de trillingen evenwijdig aan de y-as aangaat, het geval is.

§ 15. Dat de electromotorische krachten die in het plaatje in de richting der z-as, d. w. z. loodrecht op de zijvlakken werken, niets tot de beschouwde straling bijdragen, volgt onmiddellijk uit de stelling van § 7, a. Daar nl. een electromotorische kracht $\mathfrak{E}_{ex}$ in den aether in het punt P geen stroom $\mathfrak{C}_z$ in het plaatje geeft (§ 10), zal een electromotorische kracht $\mathfrak{E}_{ez}$ in dit laatste geen stroom $\mathfrak{C}_x$ in P geven.

Wat eindelijk de werking der electromotorische kracht met de amplitudo a_2 in de richting der y-as betreft, kunnen wij op dezelfde wijze als in §§ 12 en 13 redeneeren. Wij denken ons voor een oogenblik een electromotorische kracht van dezelfde grootte en dezelfde richting in een volume-element s van den aether bij het punt P werkende. Deze kracht geeft (verg. (38)) in den aether bij het voorvlak der plaat een electrische kracht $\mathfrak{E}_x$ met de amplitudo

$$\frac{a_2 n^2 \mathbf{s}}{4\pi c^2 r}$$

en dus (§ 11) in de plaat een stroom $\mathfrak{C}_y$ met de amplitudo

$$\frac{a_2\, n^2\, \mathbf{s}\, g}{4\pi\, c^2\, r}.$$

Daaruit besluiten wij dat de electromotorische kracht $\mathfrak{E}_{ey}$, die wij in de plaat onderstellen, in het punt P een stroom $\mathfrak{C}_x = \dot{\mathfrak{E}}_x$ met deze zelfde amplitudo en dus een electrische kracht $\mathfrak{E}_x$ met de amplitudo

$$b' = \frac{a_2\, n\, \mathbf{s}\, g}{4\pi\, c^2\, r} = \frac{g}{cr} \sqrt{2k\, \mathbf{s}\, a_2\, dn}$$

teweegbrengt. Daaraan beantwoordt een uitstraling door ω'

$$\frac{1}{2} cb'^2\, \omega' = \frac{k\, \mathbf{s}\, a_2\, g^2\, \omega'\, dn}{cr^2}$$

en dit leidt werkelijk tot (42) als men over alle elementen $\mathbf{s}$ optelt.

De toepassing van bovenstaande uitkomsten op een willekeurig stelsel lichamen zullen wij in het vervolg dezer mededeeling bespreken.

Geologie. — De Heer MARTIN biedt een mededeeling aan van den Heer EUG. DUBOIS, getiteld : "*De geographische en geologische beteekenis van den Hondsrug en het onderzoek der zwerfsteenen in ons noordsch diluvium.*

(Mede aangeboden door den Heer VAN BEMMELEN).

Zij, die den Drentschen Hondsrug nog niet uit eigen aanschouwing kennen, maken zich bij dien indrukwekkenden naam gemeenlijk de voorstelling van een aanzienlijken heuvelrug, misschien van een klein gebergte. Tot hun teleurstelling vinden zij dan, als zij hem voor het eerst bezoeken, een somtijds moeilijk te herkennen welving van het terrein, die slechts hier en daar nauwelijks den naam van heuvel verdient. Dezen heeft men „beklommen" voordat men het weet. Alleen de vrij steile afhelling van het Drentsche plateau naar het dal van de Hunze en het uitgestrekte Bourtanger moeras is het wel, die aan de streek den bijzonderen naam heeft doen geven. Onder andere omstandigheden zou men den „rug" nauwelijks opgemerkt hebben. Dat daar evenwel bestaat eene zich gemiddeld slechts enkele meters boven de westelijke omgeving verheffende, ongelijkmatige terreinwelving, die, van 't zuidoosten naar 't noordwesten verloopend, bijna geheel in de provincie Drente gelegen is en met haar noordelijk uiteinde tot even voorbij de stad Groningen reikt, valt niet te ontkennen.

In geologisch opzicht is de Hondsrug merkwaardig door de tallooze zwerfkeien, welke er gevonden worden (jaarlijks worden er scheepsladingen verzameld), eene merkwaardigheid, die hij evenwel gemeen heeft of had (in de meeste andere, meer bewoonde streken zijn de steenen reeds uitgegraven) met andere streken van Drente en Friesland. Tot voor korten tijd kende men ook bijna algemeen den Hondsrug de beteekenis toe eene eindmoraine te zijn, eene opvatting die, het eerst door Prof. VAN CALKER uitgesproken, voornamelijk op grond van zijn onderzoek van het uiteinde van den Hondsrug, onder en nabij de stad Groningen, en zich langzamerhand heeft ingeburgerd. Door een aantal, in de laatste twintig jaar verschenen geschriften over den Groninger Hondsrug heeft VAN CALKER er niet weinig toe bijgedragen om dien onbeduidenden rug ook geologisch eene zeker te groote reputatie te geven. Al spoedig kwam de Groningsche hoogleeraar daarbij tot de stellige overtuiging, dat de Hondsrug eene eindmoraine is. In 1889 schreef hij: „Seit meinen ersten einschlägigen Untersuchungen stand meine Ansicht fest, dass der Hondsrug eine Endmoräne repräsentire, eine Moränenablagerung, welche einem längeren Stagniren im Rückzuge des Gletschers, vielleicht bei einer gleich gerichteten Bodenwelle entspricht. Und mein Vermuthen, dass diese eine weitere südöstliche Erstreckung habe, wurde bestätigt, als ungefähr 38 K.M. südöstlich von hier bei Buinen in Drenthe beim Aufgraben von Geschieben auch solche mit abgeschliffener und geschrammter Oberfläche zum Vorschein kamen und noch etwa 26 K.M. weiter südöstlich von dort, bei Nieuw-Amsterdam solche von mir selbst gesammelt wurden, und ich an letzterer Localität die Grundmoräne constatiren konnte" [1]).

Voor hem die de beschrijvingen van VAN CALKER met de eind- en grondmorainen van andere landen vergelijkt mag het evenwel aan twijfel onderhevig zijn of men zelfs in den nader door VAN CALKER onderzochten bodem van Groningen, niettegenstaande de „geweldige opeenpakkingen van steenen en groote blokken" [2]), wel met een eind- en niet met een grondmoraine te doen heeft. Het kan slechts de vorm en het verloop van den Hondsrug en het voorkomen van zoo talrijke zwerfkeien *aan de oppervlakte* zijn, welke VAN CALKER en anderen er toe geleid hebben om in dezen steilrand van het Drentsch plateau een eindmoraine te zien. De inwendige samenstelling werd, behalve voor het Groninger uiteinde, niet in aanmerking genomen.

---

1) Zeitschr. der Deutschen Geologischen Geselschaft. 1889, p. 351.

2) F. J. P. VAN CALKER, De ontwikkeling onzer kennis van den Groninger Hondsrug gedurende de laatste eeuw. Bijdragen tot de kennis van de provincie Groningen, etc. p. 217. Groningen. 1901.

Toch had in 1891 LORIÉ, naar aanleiding van zijn onderzoek van het hoogveen van Schoonoord, gezegd, dat het niet gerechtvaardigd is om den Hondsrug als eindmoraine te beschouwen, voor degenen, die hem werkelijk bezocht en onderzocht hebben. Hij beschouwt hem als den eenigszins door het voortbewegend landijs opgeplooiden rand van het Drentsch plateau [1]).

Enkele jaren geleden had ik herhaaldelijk gelegenheid tot het door LORIÉ bedoelde bezoek en onderzoek. Daarbij bleek afdoend, dat de Hondsrug in Drente geen eindmoraine is. Zijne geologische samenstelling, die ik voor de zuidelijke helft der lengte in Drente nader, voor de noordelijke helft slechts meer oppervlakkig onderzoeken kon, is daarmede onvereenigbaar; immers de kern bleek geen morainemateriaal, doch van fluviatielen aard te zijn, uit Rijn-diluvium te bestaan [2]). Intusschen bleek tevens, dat ook die fluviatiele kern wel is waar zwak, toch onmiskenbaar opgewelfd is. Hoe die opwelving, die ik ook niet met LORIÉ als eene plooi, ontstaan door de voortbeweging van het landijs uit het noordoosten, kon verklaren, dan wel ontstaan is, was de vraag voor welke ik in de tweede plaats een oplossing te zoeken had. Ik kon mij namelijk niet voorstellen, dat het landijs den bodem voor zich zou hebben opgeplooid zonder de kern van de plooi noemenswaard te verstoren, want de contorties gaan niet diep in die kern, zijn laagvormige bouw is over het geheel goed bewaard gebleven. Uitgaande van verschijnselen waargenomen bij het landijs van Groenland, waarmede wij het diluviale landijs het best vergelijken kunnen, onderstelde ik daarvoor verschillende mogelijkheden. Ik wierp de mogelijkheid op, dat het ijs zich in overlangsche richting over den Hondsrug bewogen had en dat, om een of andere reden (ik onderstelde als mogelijk een gemiddeld geringer belasting of gemakkelijker beweging juist boven de tegenwoordige welving), daaronder verheffing heeft plaats gehad. De richtingsverandering van den ijsstroom onderstelde ik te weeg gebracht door een terugdringen van het noordsche landijs door het Britsche in de Noordzee.

Onlangs heeft nu een van VAN CALKER's jongste leerlingen, Dr. G. H. JONKER, gemeend, in deze Verslagen [3]), mijne voorstellingen te moeten bestrijden. Wel is waar blijkt, uit enkele regels aan het slot van zijne bespreking, dat hij zich met de hoofdzaak

---

[1]) Handelingen van het 3de Nederl. Natuur- en Geneeskundig Congres. 1891. p. 347 en 349.

[2]) Verslagen van de Kon. Akademie v. Wetenschappen. Deel XI, (1902), p. 43—50 en 150—152.

[3]) Deel XIV (1905), p. 146—153.

mijner uitkomsten, namelijk betreffende de geologische samenstelling van den Hondsrug in Drente, uit een fluviatiele kern met een glaciale bedekking, en de daaruit voortvloeiende onmogelijkheid om hem als eindmoraine op te vatten, vereenigt; uitvoerig bestrijdt hij daarentegen de door mij geopperde mogelijkheid eener verandering van richting van den ijsstroom en een der wijzen, waarop ik mij de opwelving van dien rug kon voorstellen ontstaan te zijn.

Het zij mij nu vergund in de eerste plaats de bezwaren van Dr. Jonker tegen mijne poging ter verklaring van die opwelving zoo kort mogelijk te wederleggen.

Mijn nadere beschrijving gold den Hondsrug in Zuid-Drente, zooals reeds gezegd is, ongeveer de helft van de geheele lengte in die provincie. Ik zelf noemde verschillende punten, waar het bedoelde glaciale dek niet uit zand, doch uit leem bestaat; dit is een omstandigheid die niet onvereenigbaar is met het bestaan van een *in 't algemeen* minderen kleirijkdom op den rug dan aan de westelijke flank. Meerdere beweeglijkheid van het ijs boven den Hondsrug, waarop de voorgestelde verklaring van het ontstaan van de opwelving berust, is daardoor ook geenszins uitgesloten.

Voor zoover ik het aan de weinige in de noordelijke helft van den Hondsrug voor mij toegankelijke ingravingen heb kunnen nagaan is daar in 't algemeen geen van de zuidelijke helft afwijkende bouw te constateeren.

Jonker noemt nog een paar punten in het noorden van Drente, waar het glaciaal dek van den Hondsrug plaatselijk uit keienleem bestaat, nl. bij Gasselte en Zuidlaren. Op deze laatste plaats en ook bij Groningen, waar de keienleem op talrijke plaatsen voorkomt, is volgens Jonker zelf „het heuvelige karakter minder goed te herkennen" of is de Hondsrug „onbeduidend". Deze plaatsen kunnen dus gevoeglijk buiten beschouwing blijven.

Wat betreft zijn beroep op de boringen der Ned. Heidemaatschappij heb ik dit aan te merken. Door de welwillendheid van het Bestuur heb ik het origineel boorregister met de daarbij behoorende kaarten kunnen raadplegen, die ik dan op het terrein door tal van proefboringen heb gecontroleerd. Daarbij is mij gebleken, dat de boorpunten der H. M. te ver uiteenliggen om een eenigermate juiste voorstelling van het voorkomen en de uitbreiding van het leem te geven, en dat beslist onjuist is: „Het roode leem komt in 't bijzonder voor op den Hondsrug en wel vooral op de hoogste gedeelten".

De andere door mij (in de tweede mededeeling over den Hondsrug) overwogen mogelijkheid ter verklaring van het ontstaan der overlangsche opwelving, eene verklaring die onafhankelijk is van

de verdeeling van het keienleem en keienzand, en die ook het ontstaan van den raadselachtigen ronden heuvel „Brammershoop” toelicht, wordt door Jonker niet besproken.

Mijne meening, dat in het algemeen keienleem en keienzand van den beginne af afzonderlijke bodemsoorten geweest zijn en dat het laatste in het algemeen niet uit het eerste ontstaan is, meen ik reeds voldoende gemotiveerd te hebben. Ik voeg daaraan nu nog toe, dat ik tegenover Jonker's waarnemingen, waarbij het gehalte aan steenen in het keienleem „naar boven toe zeer sterk stijgt”, andere kan stellen, en naar ik geloof meer uitgebreide, waar het omgekeerde of geen van beide het geval is. Dit verschil is wel te verklaren door het volkomen juist door Jonker erkende plaatselijk zeer sterk uiteenloopen van dat gehalte.

Het verdwijnen van kalksteenen is geen bewijs voor uitspoeling van het leem, want het kan geschieden zonder uitspoeling, door oplossing alleen. Uit leem zoowel als uit zand kunnen door oplossing oorspronkelijk voorhanden kalksteenkeien verdwijnen, wanneer het grondwater slechts geen verzadigde oplossing van calcium-bicarbonaat is, en zij kunnen bewaard blijven, wanneer dat wel het geval is. Dat het leem van het Mirdummer Klif bijzonder rijk is aan absoluut onaangetaste kalksteenen (de fijnste krassen zijn daarop bewaard), daarentegen elders, in soortgelijke klei, geen enkele kalksteen gevonden wordt, behoeft, dat geef ik gaarne toe, niet aan oorspronkelijke locale verschillen in de samenstelling der grondmoraine te liggen. Iets anders is het met de vuursteenen en vooral met de klei zelf. Klei van de taaie soort van het blokleem is een zeer resistent gesteente. Ervaring in het veld leert dat van uitspoeling der kleideeltjes uit zulk een massa zeker geen sprake kan zijn. De beweging van het water in de klei is daarvoor oneindig te traag. Had Dr. Jonker veel gelegenheid gehad keienleem en zand buiten ons land, vooral in Engeland, waar te nemen, dan zou hij ongetwijfeld zijn voorstelling in deze materie gewijzigd hebben. Dat Dr. Jonker somtijds aan de oppervlakte zien kan waar keienleem voorkomt betwijfel ik in geenen deele, daar immers de weerstanden, die zand en taai keienleem tegen erosie bieden zoo zeer verschillend zijn; maar dat op verreweg de meeste plaatsen in Drente aan den vorm der oppervlakte *niet* te zien is of men op leem of op zand staat leerde mij bedoeld boorregister, zoowel als talrijke eigen proefboringen. Deelen der grondmoraine, waaruit zoogenaamd de keienleem „verdwenen” is en de „tusschenstadiën tusschen oorspronkelijk keienleem en geheel uitgespoeld keienleem” zijn dus ongetwijfeld van den aanvang af bestaan hebbende verscheidenheden.

Wat de onder onze erratica wel wat verwaarloosde vuursteen

aangaat bestaat er toch werkelijk een belangrijk verschil tusschen het keienleem en het keienzand. Dat had mij vooral ook „vergelijkende mechanische analyse", welke de heer JONKER aanbeveelt, geleerd. Ik herinner mij, verder, onder de steenen uit het zand van den Hondsrug niet een enkelen vuursteen gevonden te hebben, daarentegen ontbrak de steensoort in geen der door mij onderzochte leemgroeven in de nabijheid, rekent men de kleinere stukjes mede, dan was zij zelfs zeer rijkelijk vertegenwoordigd. Het enkele tegenovergestelde, door Dr. JONKER in eenen kuil van leemhoudend zand bij Groningen opgemerkte geval bewijst niets tegen die algemeene ervaring. Bovendien was dit nog geen keienleem, slechts leemhoudend zand. Ook hij vond in den Drentschen Hondsrug in verschillende leemgroeven vuursteen. Dat nu in het algemeen — want men is verplicht ook buiten den Hondsrug gelegen plaatsen te vergelijken, daar ons noordsch diluvium als tot éénen ijstijd behoorend beschouwd wordt — ten aanzien van het vuursteengehalte een zeer kennelijk verschil bestaat tusschen het keienleem en het keienzand acht ik wel degelijk mede te bewijzen, dat in het algemeen het eene uit het andere niet door uitspoeling kan ontstaan zijn. Evenmin als het somtijds ontbreken van vuursteen in keienleem bewijst ook het wel voorkomen in keienzand iets tegen die algemeene strekking mijner bewering.

In het bovenstaande heb ik gemeend eenige der bezwaren van Dr. JONKER, tegen de eene der (door mij overigens als van ondergeschikt belang beschouwde) pogingen ter verklaring van de opwelving van den Hondsrug beknopt te moeten bespreken. Dat moge voldoende zijn.

Gaarne neem ik evenwel nog de gelegenheid waar om een punt van grooter beteekenis, waarover Dr. JONKER zijne meening gezegd heeft te bespreken, ik bedoel de richting waarin het landijs tot ons gekomen is. Naar aanleiding van een onderzoek van sedimentaire zwerfsteenen uit het Groningsche gedeelte van den Hondsrug, waarvan hij de uitkomsten in zijn verleden jaar verschenen proefschrift heeft neergelegd, is Dr. JONKER, evenals vroeger SCHROEDER VAN DER KOLK door het onderzoek der kristallijne zwerfsteenen, vooral van het oosten van ons land, en anderen, tot de overtuiging gekomen dat de ijsstroom, die het glaciaal diluvium in het noorden van Nederland heeft doen ontstaan, een baltische geweest is. Zelfs weet hij nauwkeurig te zeggen welke de weg is, die „de ijsstroom welke het Groninger diluvium heeft geschapen," genomen heeft om ons land te bereiken. Ik meen daartegen bezwaren te moeten inbrengen.

Sedert vele jaren is men in ons land gewoon om, met verwaarloozing van beschikbare directe middelen, onder andere de bestu-

deering *in situ* van de *Quetschsteine* (reeds door den onvergetelijken SCHROEDER VAN DER KOLK, veertien jaren geleden, aanbevolen), zich bij de bepaling van de richting van den ijsstroom te laten leiden door de vaste rotsen, waarvan de steenen, welke die stroom ons gebracht heeft, herkomstig zijn. Men verloor daarbij uit het oog, wat men trouwens vroeger nog niet wist, dat aan den grooten ijstijd, in welken het noordsch diluvium in ons land is neergelegd, een vroegere is vooraf gegaan, van minder beteekenis wel is waar, zoodat het noordsche ijs toen ons land niet bereikt heeft, maar toch de eerste echte ijstijd, waardoor het pleistocene tijdvak is ingeleid geworden. In dien eersten ijstijd, de *Scanian Epoch* van JAMES GEIKIE, leefde in de Noordzee de arctische fauna van den Crag van Weybourne en ontving, gedurende de periode van afsmelting van het zuidelijke ijs, ons land het Rijn-diluvium.

In Scandinavië en het hooge land ten oosten van de Oostzee, op de landplaat dus welke men Fennoscandia noemt, heeft zich toen landijs gevormd dat, de helling van het terrein volgend, in de Noordzee in drijfijs eindigde en vooral in het Oostzeebekken, als oudste baltische gletscher, afdaalde. Men weet dat de sculptuur van dat Finsch-Scandinavische land zoo goed als geheel reeds in tertiairen tijd, terwijl het op veel hooger niveau lag, is gereed gekomen. Het ijs, dat daarna herhaaldelijk zich erover uitbreidde, heeft hoofdzakelijk slechts het losse materiaal weggenomen, oppervlakten geschaafd. Zoo vond het eerste landijs al de in het lange voorafgaande tijdvak van erosie ontstane losse bedekkingen van den rotsachtigen bodem zoowel in dat hoogland zelf als in het Oostzeebekken met zijn overige omgeving. Het valt niet te betwijfelen of er moet aldus reeds in den eersten ijstijd transport van steenen op groote schaal en tot op groote afstanden van de vaste rotsen, in de Noordzee en vooral in het Oostzee-bekken (tot in Sleeswijk heeft men den oudsten baltischen gletscher kunnen nasporen) hebben plaats gehad. Toen bij de latere veel aanzienlijker ijsophooping ook de Noordzee door het landijs [1]) geheel was opgevuld, moet het Britsche deel daarvan de reeds vroeger van drijfijs op den bodem dier zee neergevallen zwerfkeien hebben medegenomen.

Van zulk eenen oorsprong zijn de scandinavische zwerfsteenen aan de kust van Oost-Engeland. Deze zijn daar niet zoo talrijk als Dr. JONKER meent. Onder duizenden van Britsche kan men er nu en dan een enkelen oprapen van Scandinavische herkomst. Ik meen dan ook

---

[1]) Men heeft goede redenen om niet slechts aan pakijs te denken, zooals de Amerikaansche geoloog SALISBURY doet.

dat wel geen der Britsche geologen aanneemt, dat het Scandinavisch landijs die kusten inderdaad bereikt heeft. Ongetwijfel heeft het landijs van dien tweeden of Grooten ijstijd, welke ons het noordsch diluvium bracht, het reeds vroeger in het Oostzeebekken, en wel vooral in zijn westelijk gedeelte, neergelegde morainen-materiaal grootendeels uitgeschept en verder vervoerd. Onder de aldus weder opgenomen en veel verder gebrachte zwerfsteenen moeten vele, misschien de meeste van geheel andere herkomst geweest zijn dan aan de richting van den nu transporteerenden ijsstroom beantwoordt. Zoo kunnen tal van baltische steenen in de grondmoraine onder en nabij de stad Groningen voorkomen, zonder dat men daaruit mag besluiten tot de bewegingsrichting van den ijsstroom uit de noordelijke en oostelijke deelen der Oostzee naar Groningen.

De omstandigheid dat in ons noordsch diluvium zoo overvloedig vuursteen voorhanden is en ook het verloop der glaciale strepen in Zuid-Zweden, van welke de bekende kaart van NATHORST eene goede voorstelling geeft, maken een westelijker oorsprong waarschijnlijk. Overigens valt het te betwijfelen of bij uitgebreider onderzoek van onze zwerfsteenen dan tot nu toe heeft plaats gehad — van die welke in de grondmoraine op Texel en Wieringen voorkomen weet men in dat opzicht bijna niets — het baltisch karakter dier steenen in het diluvium van het noorden van ons land kan gehandhaafd blijven. Zeer weinig bewijzen, bij de overal waargenomen groote locale verschillen in samenstelling van de grondmorainen, de zwerfsteenen van zulk een klein plekje als de Groninger Hondsrug.

Wat nu betreft de afwijking welke de noordsche ijsstroom door opstuwing van uit de Noordzee kan hebben ondergaan, waardoor de richting over het noorden van ons land in eene noordwest-zuidoostelijke kan veranderd zijn, veroorloof ik mij er aan te herinneren, dat andere feiten daarop bepaald wijzen. Door het samenkomen van den Britschen met den Noorweegschen stroom lag daar een geweldige ijsmassa, die met het ijs over Nederland en Noord-duitschland en Engeland samenhing, met een zeer hoogen rand naar het zuiden. Tusschen dezen ijsmuur immers en de Duitsche middelgebergten en die van België, Frankrijk en het zuiden van Engeland — zoo nemen KLOCKMANN, WAHNSCHAFFE, RUTOT e. a. aan — werd het smeltwater honderden meters hoog opgestuwd en daarin had de afzetting van het löss plaats. Voor ons land sluit ik mij bij die opvatting geheel aan. Inderdaad is de structuur van het löss in het zuiden van Limburg op vele plaatsen van zulk eenen aard, dat zijne oorspronkelijke vorming door bezinking in zeer langzaam stroomend water met veel drijfijs niet te miskennen is. Op tal van punten van

het Limburgsche krijtplateau (in 't naburige België tot 300 M. b. z.) komen in het löss, en kwamen voordat men ze had uitgegraven, zuidelijke zwerfblokken voor, vooral geaderde kwartsieten uit de Ardennen, die tot 2 M. en meer grootste afmeting kunnen bereiken. Waar men dus eene zoo ver reikende machtige ijsbedekking met belangrijke ophooping in de Noordzee heeft aan te nemen, terwijl men uit het verloop der glaciale strepen op den vasten ondergrond in Noord-Duitschland kan afleiden, dat dezelfde ijsstroom op een zelfde of naburig punt, door plaatselijke omstandigheden, zeer verschillende richtingen kan hebben aangenomen, zelfs meer dan 90° uiteenloopend, acht ik het volstrekt niet onmogelijk, dat in den Hondsrug, en in het noorden van ons land in het algemeen, de richting van den ijsstroom geheel van die in Noord-Duitschland kan hebben afgeweken.

Bij de nog steeds zeer beperkte kennis van onze zwerfsteenen en in overweging van het hier besprokene aangaande het tweemalig vervoer van wellicht de meerderheid dier steenen acht ik de vroeger door mij gemaakte en hier nader toegelichte onderstellingen omtrent eene mogelijke wijziging der stroomrichting van het noordsche ijs over ons land, niet slechts gewettigd, maar als werkhypothese ook noodig. Dat „voor het geval deze opvatting juist ware, een groot aantal onderzoekingen over het „„Skandinaafsch diluvium"" op losse schroeven zouden komen te staan" zal Dr. JONKER thans zelf wel niet meer gelooven. Skandinavisch, juister noordsch, zal dat diluvium wel blijven, al komt het mij gewenscht voor dat men naga of wellicht in dat van Texel en Wieringen ook zwerfsteenen van andere herkomst aanwezig zijn dan die welke men in het oosten van ons land heeft waargenomen.

Wat inderdaad op zeer losse schroeven staat zijn die alleen op grond der diagnose van de zwerfsteenen (voorkomend op zoo grooten afstand van de plaatsen hunner herkomst) afgebakende wegen, welke het noordsche landijs heet genomen te hebben. In dat opzicht schijnt mij „herziening" en vooral verder uitzicht dan de Groninger Hondsrug dringend noodig.

Aardkunde. — Ter plaatsing in de werken der Akademie wordt aangeboden door den Heer MARTIN eene verhandeling van den Heer Dr. H. G. JONKER: „*Bijdragen tot de kennis der sedimentaire zwerfsteenen in Nederland. 1. De Hondsrug in de provincie Groningen.* 2. *Bovensilurische zwerfsteenen.* 3[de] mededeeling. *Zwerfsteenen van den ouderdom der Oostbaltische Zone.*"

De Voorzitter wijst de Heeren MARTIN en VAN BEMMELEN aan om daarover verslag uit te brengen in de volgende vergadering.

Voor de Boekerij worden aangeboden, door den Heer P. H. SCHOUTE: „Mehrdimensionale Geometrie. II. Teil. Die Polytope": door den Heer HAGA de dissertaties 1° van den Heer C. SCHOUTE; „Het Thomson-effect in kwikzilver", 2° van den heer J. KUNST: „De bifilairmagnetische methode van KOHLRAUSCH"; door den Heer WEBER verschillende brochures van den Heer LOUIS DOLLO te Brussel, n.l. *a*. Gerlachea australis, poisson abyssal nouveau; *b*. Cryodraco antarcticus, poisson abyssal nouveau; *c*. Racovitzia glacialis, poisson abyssal nouveau; *d*. Macrurus Lecointei, poisson abyssal nouveau; *e*. Sur l'origine de la Tortue Luth (Dermochelys coriacea); *f*. Cours de Géologie (Les grandes époques de l'histoire de la terre); *g*, Eochelone Brabantica. Tortue marine nouvelle de Bruxellien (Eocène moyen) de la Belgique et l'évolution des chéloniens marins; *h*. Les ancêtres des Mosasauriens; *i*. Le Pteraspis dans l'Ardenne.

Nadat de Voorzitter den Heer FIGEE, correspondent der afdeeling voor zijn tegenwoordigheid dank heeft gezegd, sluit hij de vergadering,

---

(12 October 1905).

E R R A T A

Bladz. 61 *staat*: Voorzitter H. G. van de Sande Bakhuyzen *lees*: Voorzitter (waarn.) D. J. Korteweg.

Bladz.	173,	regel	16	van	boven	*staat*:	$2na_0a_1\varphi_1$: *lees*: $2na_0a_2\varphi_1$.
„	195,	„	14	„	onder	„	fig. 4, 5 en 6 gelijktijdig; *lees*: fig. 4.
„	196,	„	3	„	boven	„	driephasendruklijn; „ driephasendruklijnen.
„	„	„	„	„	„	„	daalt: dit woord vervalt.
„	„	„	„	„	„	„	stijgt: *lees*: naderen elkaar.
„	„	„	5	„	„	„	onderste: *lees*: eene.
„	„	„	6	„	„	„	bovenste „ andere.
„	„	„	12	„	„	„	e': *lees*: e'_1.
„	197,	„	2	„	„	„	$e'c'_1$: „ e'_1c'.
„	„	„	3	„	„	„	c_1': „ c'.
„	„	„	4	„	„	„	c_1: „ c'.
„	„	„	13	„	„	„	c'_1: „ c'.
„	„	„	„	„	„	„	c': „ c'_1.
„	„	„	16	„	„	„	e': „ e'_1.
„	„	„	17	„	„	„	c'_1: „ c'.
„	„	„	7	„	onder	„	$f'c'f''_1$: *lees*: $f'cf''_1$.
„	198,	„	6	„	„	„	$e'_1c'_1$: „ $e'c'$.
„	199,	„	9	„	boven	„	gestegen: *lees*: gekomen in den stand.
„	„	„	„	„	„	„	e'_1, c': *lees*: $e'_1c'_1$.
„	„	„	12	„	„	„	$e_2e'c'f_1c_2$: „ $e_2e'_1c'_1f_1c_2$.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 28 October 1905.

Voorzitter: de Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen.
Secretaris: de Heer J. D. van der Waals.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heer HOOGEWERFF heeft bericht gezonden dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

Op een vraag van den Voorzitter antwoordt de Heer VAN ROMBURGH dat hij er ernstig over denkt het Congres voor toegepaste Scheikunde, in April 1906 te Rome te houden, bij te wonen, maar een maand uitstel verzoekt alvorens zich definitief te verklaren.

Aardkunde. — De Heer MARTIN brengt ook namens den Heer VAN BEMMELEN het volgende verslag uit over eene verhandeling van den Heer Dr. H. G. JONKER, getiteld: „*Bijdrage tot de kennis der sedimentaire zwerfsteenen in Nederland. I. De hondsrug in de provincie Groningen. 2. Bovensilurische zwerfsteenen. 3*[de] *Mededeeling. Zwerfsteenen van den ouderdom der oostbaltische zone*".

In de hier aangeboden verhandeling zet de schrijver zijne bekende onderzoekingen over sedimentaire zwerfsteenen van Nederland voort, en wel meer speciaal over gesteenten van bovensilurischen ouderdom. De groote meerderheid der laatstgenoemde erratica van den Hondsrug in Groningen komt in ouderdom overeen met de bovenste Oeselsche zone K in het Oost-Balticum. Hieromtrent bestonden tot nu toe slechts korte opgaven, terwijl de schrijver thans ieder gesteente nauwkeurig petrografisch en palaeontologisch beschrijft, ten einde zoodoende het niveau en de herkomst ervan te bepalen. Bij de vergelijking der streken, die hierbij in aanmerking komen, kon de auteur gedeeltelijk op eigen onderzoekingen, ingesteld op het eiland Gotland, steunen. Van de literatuur over erratische gesteenten zoowel als van die der genoemde streken is uitvoerig kennis genomen.

Er worden nu in de eerste plaats behandeld gesteenten, die in ouderdom in hoofdzaak overeenkomen met SCHMIDT's Noordelijke gele zone K_1 op Oesel en die buitendien grootendeels aequivalent zijn aan LINDSTRÖM's Etage *d* op Gotland.

Deze gesteenten zijn:

1. GIRVANELLENKALK met *Girvanella problematica*, als vaste rots van Schonen en Gotland bekend. Hiervoor kan nog geen bepaalde plaats in het Balticum met zekerheid als oorsprong worden aangegeven.

2. GRANDISKALK met *Leperditia grandis* e. a., een der meest karakteristieke gesteenten van Groningen. Hoewel met geen der gesteenten, die op oorspronkelijke ligplaats *L. grandis* bevatten, volmaakte over-

eenstemming bestaat, is de Grandiskalk van Nederland toch vermoedelijk uit de nabijheid van Oesel afkomstig. Opvallend is, dat deze zwerfsteenen, die bij Groningen zoo veelvuldig voorkomen, wèl in West- en Oostpruisen en verder oostelijk worden aangetroffen, maar verder in de geheele Noordduitsche laagvlakte ontbreken.

3. ILIONIAKALK met *Ilionia prisca*, die haast in alle hiertoe behoorende gesteenten gevonden wordt en daarom als gidsfossiel te beschouwen is. Deze kalk vertegenwoordigt niets anders dan een bruine facies van hetzelfde niveau, waartoe ook de Grandiskalk behoort. Ook de verspreiding in het diluvium is voor beide gesteenten vrijwel dezelfde, terwijl de oorsprong van de Ilioniakalk te zoeken is tusschen Gotland en Oesel, maar wellicht meer naar den Russischen kant.

4. MEGALOMUSKALK met *Megalomus gotlandicus*, een te Groningen zeldzaam voorkomend gesteente, dat op Oesel zeker tot K_1 behoort, terwijl op Gotland de ouderdom nog niet definitief bepaald is. Elders is het op oorspronkelijke ligplaats niet bekend, maar de herkomst der bedoelde erratica kan toch niet met zekerheid worden opgegeven.

5. JONGERE LEPERDITIËNKALK met *Leperditia gregaria, L. phaseolus* e. a. versteeningen, in ouderdom overeenkomende met de bovenste Oeselsche laag. De herkomst is vermoedelijk uit een thans door zee bedekte streek tusschen Gotland en Oesel af te leiden, terwijl enkele feiten meer naar den Oeselschen kant wijzen.

6. LEPERDITIËNZANDSTEEN met *Leperditia phaseolus*, een zeer zeldzaam gesteente, dat zeer waarschijnlijk van Schonen afkomstig is.

De kennis der Nederlandsche zwerfsteenen wordt door deze nauwkeurige studiën wederom een belangrijken stap vooruit gebracht, en wij bevelen daarom de opname van het stuk in de Verhandelingen der Akademie aan.

K. MARTIN.
J. M. VAN BEMMELEN.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN doet eene mededeeling over: *„De bromeering van Toluol.”*

(Deze mededeeling zal in het Verslag der volgende vergadering verschijnen).

Meteorologie. — De Heer VAN DER STOK houdt een voordracht over: *„Frequentie-krommen in meteorologie”*. De aanleiding tot dit onderzoek is de wensch om later eene klimatologie te geven gegrond op de waarnemingen, gedaan aan boord der vijf Nederlandsche licht-

schepen. Het doel is te komen tot de kennis van het verband, dat er moet bestaan tusschen de hoofdwegen der depressies en het voorkomen van verschillende winden en barometerafwijkingen, en langs dezen weg tot een verband tusschen de klimaten die heerschen bij de verschillende lichtschepen.

Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom doet eene mededeeling over: „*De verschillende takken der driephasenlijnen voor vast, vloeibaar, damp in binaire stelsels waarin eene verbinding voorkomt*".

Indien eene chemische verbinding, uit twee komponenten gevormd, niet als derde komponent zal behoeven aangemerkt te worden, dan moet deze verbinding althans bij den overgang in den vloeibaren of gasvormigen toestand eenigermate gedissocieerd zijn. In plaats van het tripelpunt ontstaat dan eene reeks van tripelpunten, de driephasenlijn, de bij elkander behoorende waarden van temperatuur en druk aangevende, waarbij de verbinding naast vloeistof en damp [1]) van wisselende samenstellingen bestaan kan. Dit is voor het eerst door van der Waals in 1885 uitgesproken. De vergelijking voor die lijn werd door hem afgeleid [2]) en door mij kort daarna [3]) op enkele voorbeelden toegepast, waarbij steeds het geval verondersteld werd, dat de dampspanning der vloeibare mengsels geleidelijk afnam van de zijde der vluchtigste (A) naar die der minst vluchtige komponent (B).

In de eerste beschouwingen over het beloop der driephasenlijn en over de gedeelten die zich bij verschillende binaire stelsels lieten realiseeren, werd dan ook de lijn door mij meestal in twee takken verdeeld, naar gelang de koëxisteerende vloeistof meer A of meer B bevatte dan de verbinding.

In figuur 1 geldt tak 1 : $CTRF$ voor vloeistoffen met meer A, en tak 2 : FD voor vloeistoffen met meer B.

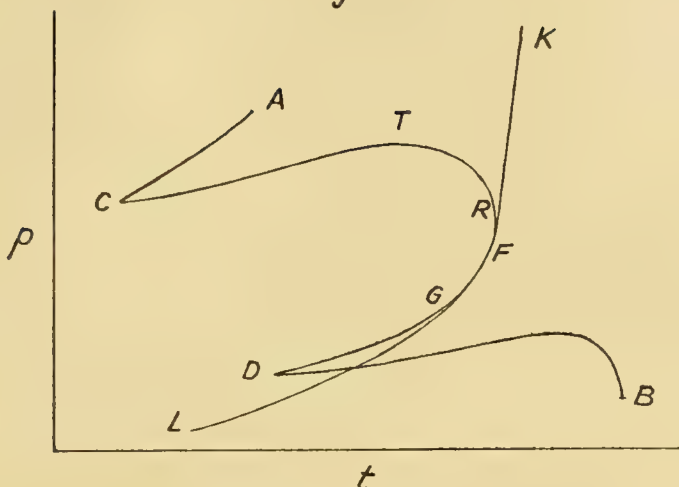
In den aanvang werd vooral de aandacht op het belangrijke punt gevestigd dat in den eersten tak een maximumdruk bij T voorkomt, waar de transformatiewarmte der drie phasen door nul gaat. Minder aandacht werd gewijd aan het punt dat de maximum-temperatuur R niet volkomen samenvalt met het punt F, waar de samenstelling der vloeistof gelijk wordt aan die der verbinding, maar hetzij op tak 1 ligt als de verbinding onder uitzetting smelt, hetzij op tak 2

---

[1]) Er bestaan velerlei andere driephasenlijnen, waarover hier niet gehandeld wordt.

[2]) Verslag Akad. 28 Feb. 1885.

[3]) Rec. Tr. Chim. 5, 334 (1886) enz.



als het omgekeerde het geval is, wat het gemakkelijkst in te zien is als men bedenkt dat de smeltlijn der verbinding FK in het punt F aan de driephasenlijn raakt. Hoewel in de eerste publicatie van VAN DER WAALS en in mijn uitvoeriger uiteenzetting [1]) aangeduid, bleef dit punt op den achtergrond omdat praktisch het temperatuurverschil tusschen F en R zeer klein is. VAN DER WAALS heeft het later [2]) scherper uitgewerkt en SMITS heeft eerst onlangs [3]) de eigenaardigheden der p,x-figuren tusschen F en R uitvoerig nagegaan, nadat deze belang verkregen hadden uit het oogpunt der verborgen evenwichten, welke de lijnen der met vaste phase coëxisteerende vloeistoffen en dampen continu met elkaar verbinden.

Bij de stelsels die vroeger het meest op den voorgrond stonden, was het onderscheid in vluchtigheid tusschen de beide komponenten zoo groot — zooals bij water en zouten — dat op de geheele driephasenlijn geen damp voorkwam die in samenstelling aan de verbinding gelijk is.

Indien evenwel het onderscheid in vluchtigheid minder groot is, laat zich het geval denken dat die gelijkheid in samenstelling tusschen damp en verbinding ergens bereikt wordt. VAN DER WAALS voorzag die mogelijkheid reeds in zijne verhandeling van 1885, doch gaf eerst in 1897 aan hoe een dergelijk punt, als het op de driephasenlijn optreedt, beneden het punt F ligt, dan de maximumtemperatuur aangeeft waarbij de verbinding nog in haar geheel verdam-

1) Rec. **5**, 339, 340, 356, 1886.
2) Verslag Akad. April 1897, 482.
3) „ „ Juni 1905, 187.

pen kan en hoe in dit punt de sublimatielijn der verbinding aan de driephasenlijn raakt. Zoodanig punt is in fig. 1 in G aangeduid, de sublimatielijn door $G\,L$.

Het bleef evenwel zeer gewenscht de wijze, waarop in zoodanig geval de evenwichten vast-damp, vast-vloeistof en vloeistof-damp bij de driephasenlijn aan elkaar sluiten, door eene voorstelling te verduidelijken, waarin ook de verandering der concentraties van vloeistof en damp langs de driephasenlijn der verbinding met stijgende temperatuur worden voorgesteld.

De Heer SMITS gaf hiervan nu onlangs [1]) eene voorstelling door eene samenhangende reeks $p\,,x$-doorsneden eener ruimtefiguur uit te werken, die voor het geval eener binaire verbinding in de plaats treedt van de ruimtefiguur waarbij als vaste phasen alleen de komponenten optreden.

Een goed voorbeeld is te vinden in het onderzoek van STORTENBEKER [2]) over het stelsel Chloor + Jodium. Hier vindt men namelijk dat zoowel de verbinding JCl als JCl_3 bij hun smeltpunt een damp geven die meer Cl bevat, doch bij lagere temperatuur een punt op hunne driephasenlijn hebben waar de damp gelijk wordt aan de verbinding. STORTENBEKER had dit feit reeds bij zijn onderzoek opgemerkt, maar was niet nader op de zaak ingegaan. Nadat ik in 1896 mijne $p,\,t,\,x$-figuur voor binaire mengsels had voltooid, heb ik ook voor dit geval de ruimtevoorstelling ontworpen en was toen reeds langs grafischen weg tot het inzicht gekomen dat het punt G de hoogste temperatuur is, waarbij eene verbinding naast damp van gelijke samenstelling bestaan kan.

BANCROFT [3]) heeft daarna naar aanleiding van de verhandeling van VAN DER WAALS het geval van JCl door eene voorstelling van partiaaldrukken trachten te verduidelijken, die mij minder geschikt lijkt om den samenhang der phasenevenwichten te overzien. De door SMITS thans uitgewerkte voorstelling (zie fig. 4 zijner mededeeling) is eene $p\,,x$-projectie van de door mij opgestelde ruimtefiguur met $p\,,t\,,x$ als coördinaten, welke ruimtefiguur echter nog niet gepubliceerd was.

Deze voorstelling is geschikt om onmiddellijk duidelijk te maken welke de transformaties, zijn die door verandering van druk of temperatuur op de verschillende gedeelten der driephasenlijn plaats vinden en ten slotte voeren tot verdwijnen van een der drie phasen.

Die transformaties worden allereerst beheerscht door het verband

1) Verslag Akad. Juni 1905, 192.

2) Rec. Trav. Chim. 7. 183. 1888.

3) Journ. Phys. Chemistry 3. 72 1899.

der samenstellingen der drie phasen. Uit de figuur volgt onmiddellijk dat, als wij de vaste verbinding door S, de coëxisteerende vloeistof door L en den damp door G aanduiden, de volgorde der samenstellingen der phasen, beginnende met die welke het rijkst is aan de vluchtigste komponent A, aldus is:

op tak $CTRF$: GLS
" " FG : GSL
" " GD : SGL.

Nu kan natuurlijk tusschen drie phasen nooit eene andere omzetting plaats vinden dan zóó dat eene in twee andere of omgekeerd wordt omgezet. Die eene moet dan noodwendig de middelste in samenstelling zijn, derhalve achtereenvolgens L, S, G.

Het is nu de meest rationeele indeeling van de driephasenlijn, wanneer deze geschiedt naar gelang der transformatie, welke tusschen de phasen optreedt en wij willen dus voortaan de takken waarop L, S of G middenlichaam zijn, de takken 1, 2, 3 noemen.

De overgang van 1 en 2 vindt dus plaats in het punt F waar $S = L$ wordt, die van 2 in 3 in het punt G waar $S = G$ wordt.

Gaan we nu voorts na in welke richting die omzetting bijv. bij warmtetoevoer plaats vindt, dan blijkt zij

op tak 2 : $S \rightarrow G + L$
" " 3 : $S + L \rightarrow G$

daarentegen op tak 1 tweeërlei, n.l.

op het stuk TRF : $S + G \rightarrow L$ tak Ia
" " " CT : $L \rightarrow S + G$ " Ib

terwijl in het punt T zelf beide transformaties zonder warmte-effect zijn. De omkeering van de richting der transformatie geeft aanleiding tot retrograde verschijnsels bij temperatuurverhooging of verlaging.

Eveneens vindt ter weerszijde van het punt F op tak 1 — of als de verbinding onder inkrimping smelt op tak 2 — omkeering van de richting der transformatie plaats die door drukverandering geschiedt en daarmee worden retrograde verschijnsels door drukvariatie mogelijk.

Op de takken 2 en 3 is eene omkeering van de richting der transformatie die door warmtetoevoer geschiedt in het algemeen niet waarschijnlijk, daar deze steeds bestaat in verdampen der vaste stof, gepaard met smelten daarvan of verdampen van de vloeistof, processen die in het algemeen warmte kosten [1]). De gemakkelijkheid van den omkeer op tak I hangt dus nauw samen met het feit, dat hier de vloeistofphase het middenlichaam is.

---

[1]) De bijzondere gevallen, waarin hier omkeering zou kunnen optreden, blijven buiten bespreking.

Beschouwt men op analoge wijze het karakter van de driephasenlijn waarop de vluchtigste komponent *A* als vaste phase optreedt, zoo blijkt hier de volgorde *SGL*, derhalve stelt de lijn *AC* tak 3 voor; in het punt *A* worden gelijktijdig *G* en *L* aan *S* gelijk, derhalve bestaat er geen tak correspondeerende met tak 2 bij de verbinding. Op de driephasenlijn *DB* waar de minst vluchtige component *B* vaste phase is, is de volgorde *GLS*, derhalve stemt *DB* met tak 1 overeen.

Bij de vroeger meestal bestudeerde binaire verbindingen was de vluchtigheid van het eene bestanddeel zooveel kleiner dan die van het andere, dat op de driephasenlijn slechts de takken 1 en 2 werden aangetroffen; is het tweede bestanddeel vluchtig genoeg dan kan dus tak 3 er bij komen [2]) gelijk bij JCl en JCl_3.

Zoodanig is de stand van zaken voor het geval de dampspanning der vloeibare mengsels geleidelijk afneemt van 100 °/₀ *A* tot 100 °/₀ *B*.

Indien nu echter in deze dampspanningen een minimum of een maximum optreedt, dan ontstaat bovendien de mogelijkheid dat ergens op de driephasenlijn eener verbinding de met de vaste phase koexisteerende vloeistof- en dampphasen in samenstelling gelijk worden en het is de vraag welke beteekenis dit punt heeft voor de indeeling der driephasenlijn.

De Heer Smits heeft in zijne aangehaalde mededeeling voor het eerst de driephasenlijnen voor beide gevallen en evenzoo de p, x-projecties der hierbij behoorende ruimtefiguren gegeven, doch het karakter der verschillende deelen der driephasenlijn niet nader beschouwd.

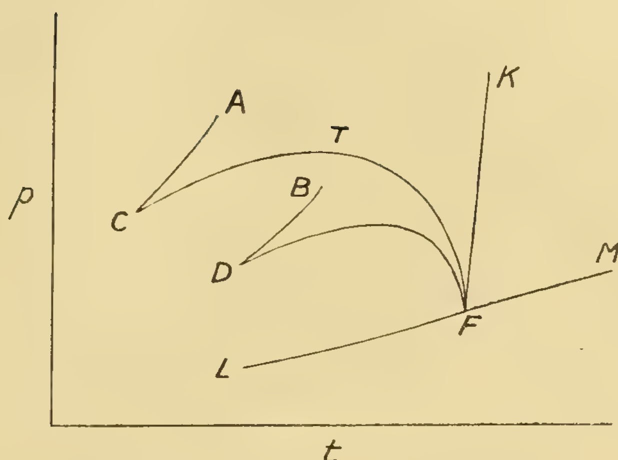
Nemen wij eerst het geval dat in de p-x-lijnen voor vloeistof-damp een minimum voorkomt. Indien de verbinding in vloeibaren en gasvormigen toestand ganschelijk niet gedissocieerd ware, zou dat minimum samen vallen met de samenstelling der verbinding.

De driephasenlijnen zouden dan ongeveer zich vertoonen als in Fig. 2. In plaats van éene doorloopende lijn voor de verbinding, zouden er twee elkaar scherp in *F* ontmoetende takken zijn, *CF* en *DF* die *beide* het karakter van tak 1, derhalve de volgorde *GLS* der drie phasen vertoonen, en in *F* aan de smeltlijn raken zouden.

De scherpe ontmoeting in *F* spruit hieruit voort dat er geene continuiteit is tusschen vloeistoffen of dampen die overmaat van *A*

---

[2]) Indien tak 3 ontbreekt omdat nergens op tak 2 $S = G$ wordt, dan bestaat nog de mogelijkheid dat dit ergens op de driephasenlijn geschiedt, die de verbinding met de minst vluchtige component als vaste phase en damp beneden het punt *D* geeft. Hierop gaan wij hier niet nader in.



of van B bevatten, indien de verbinding zelve bij haar overgang in vloeistof of damp, d. i. in F totaal ongedissocieerd blijft en dus geen spoor A of B in vrijen toestand bevat. F is in dit geval een tripelpunt voor de verbinding.

Bij het minste spoor van dissociatie komt er echter continuiteit, vloeien de takken CF en DF tot éene driephasenlijn der verbinding samen, welke dus de algemeene gedaante verkrijgt die door Smits werd afgeleid en in fig. 3 is weergegeven. Het minimum in damp- en vloeistoflijn verhuist nu evenwel naar eene samenstelling welke van die der verbinding verschilt, in het algemeen des te meer, naarmate de vluchtigheid van A en B meer verschilt en de dissociatie grooter is.

Tenzij in de vloeistofphase bijzondere invloeden [1]) de partiaaldrukken der komponenten merkbaar wijzigen, zal in het algemeen het minimum aan de zijde van B liggen. Uit de door Smits voor dit geval afgeleide p,x-voorstelling blijkt nu gemakkelijk dat, komende langs tak CF der driephasenlijn en voortgaande over FD, de orde waarin van de drie phasen twee aan twee in samenstelling gelijk worden de volgende is:

punt F: $L = S$

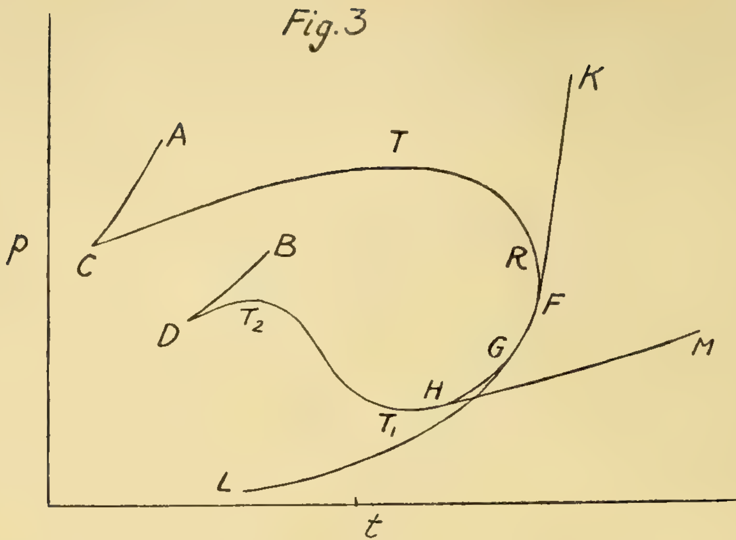
punt G: $G = S$

punt H: $L = G$.

Hieruit volgt allereerst dat, indien ergens op de driephasenlijn der verbinding vloeistof en damp identiek worden (punt H), er ook zeker een punt G bestaat waar damp en vast gelijk worden, daar G tusschen H en F ligt.

---

[1]) Zooals het bestaan van meerdere verbindingen.



Beschouwen wij nu het karakter der verschillende deelen der driephasenlijn. Van C tot H is de stand van zaken geheel als in Fig. 1. CF is dus weder tak 1 met de volgorde GLS voor de samenstelling der phasen, FG tak 2 met de volgorde GSL en GH tak 3 met de volgorde SGL.

Terwijl echter in Fig. 1 het karakter van tak 3 voortging tot D toe, treedt nu bij H eene verandering in omdat $L = G$ wordt. Het is nu gemakkelijk uit de p, x-figuur van Smits af te leiden, dat de voortzetting HD der driephasenlijn weder het karakter van tak 1 vertoont, de volgorde der phasen is even als op CTF : GLS, met dit verschil dat thans G het rijkst is aan de komponente B, terwijl op tak CTF de damp het rijkst was aan A. Omdat in H de samenstellingen van L en G gelijk worden, geschiedt in dat punt der driephasenlijn eene transformatie alleen tusschen die beiden en moet dus de raaklijn HM aan de driephasenlijn, de lijn zijn die de p, t waarden aangeeft voor de reeks van vloeistoffen en dampen die gelijke samenstelling hebben.

Evenals in F als raaklijn aan de driephasenlijn de smeltlijn FK optreedt, die de uiterste begrenzing is der evenwichten tusschen vast en vloeibaar, en in G de sublimatielijn GL die de uiterste begrenzing is voor de evenwichten vast en damp, zoo is in H de lijn HM raaklijn, die de kooklijn der constant kokende vloeistoffen is en tevens de uiterste begrenzing voor de evenwichten vloeistof-damp [1]).

[1]) In de figuur snijden de lijnen HM en LG elkaar. In de ruimtefiguur is dit evenwel eene kruising.

De punten F G en H zijn dus punten van geheel verwante beteekenis, zij zijn de punten waar de volgorde der phasen plotseling verandert.

Beschouwen wij nu nog nader tak HD. In Fig. 3 komen daarin een punt van maximumdruk T_2 en een minimumdruk T_1 voor. Het eerste punt is geheel vergelijkbaar met het maximum T in den tak CTF, het stuk DT_2 is weer tak Ib waarop bij warmtetoevoer de transformatie $L \rightarrow S + G$ plaats vindt, het stuk $T_2\,T_1$ is tak Ia waarbij de omgekeerde transformatie behoort, terwijl in T_2 zelf de omzettingswarmte door nul gaat.

Er komt nu echter wegens het vloeiend aansluiten van $D\,T_2\,T_1$ aan HG noodwendig nog een stijgend stukje $T_1\,H$ van tak 1 bij, nadat de lijn door een minimum T_1 gegaan is. De mogelijkheid van dit minimum laat zich op de volgende wijze verklaren.

Even voorbij T_2 kan het bedrag der hoeveelheid warmte, noodig om $S + G$ in L om te zetten, aanvankelijk toenemen doordien L en G beide in samenstelling tot S naderen, waardoor de hoeveelheid G die in de bedoelde transformatie betrokken is ten opzichte van S afneemt. Maar naarmate men op de driephasenlijn tot het punt H nadert, naderen L en G elkander sterker dan dat beide S naderen (want punt H, waar $L = G$, wordt eerder bereikt dan G waar $S = G$); daardoor wordt nu de verhouding der phasen G/S die zich in L transformeeren weer grooter en daarmee de hiervoor benoodigde warmte weer kleiner, ten slotte bij T_1 gelijk nul en voorbij dit punt negatief, m. a. w. de omzetting wordt nu weer $L \rightarrow S + G$;

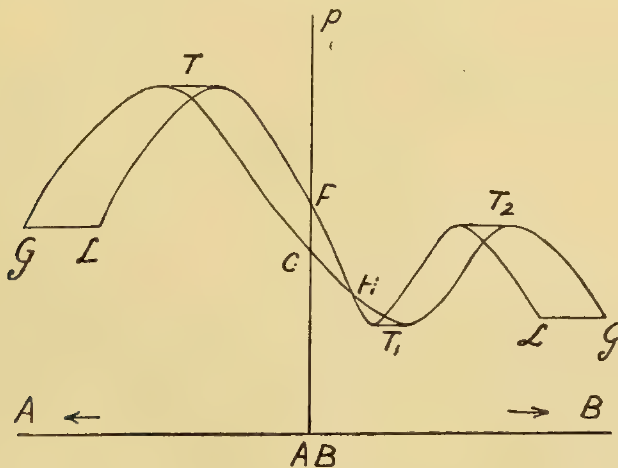


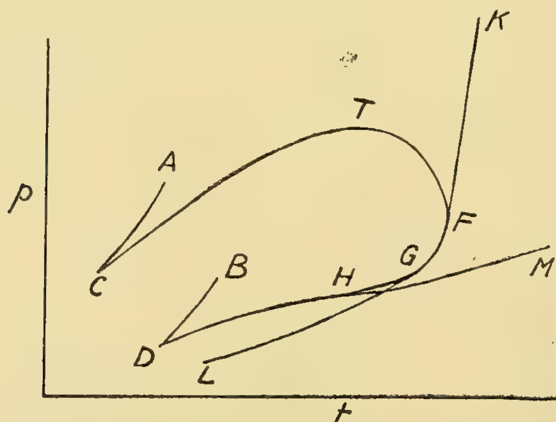
Fig. 4

het stukje T_1H vertegenwoordigt weder tak Ib en blijft dit doen tot in het punt H waar de overgang in tak 3 plaats vindt.

Daar het minimum T_1 *niet* samenvalt met het punt H, waar $L = G$ wordt, moet een kleine wijziging in de p, x-projectie der ruimte-figuur worden aangebracht, welke door SMITS in zijn fig. 5 gegeven was. Zijne driephasenstrook — welke ik liever tweephasenstrook noemen wil, omdat zij gevormd wordt door de lijnen welke vloeistof en damp aangeven die naast de verbinding bestaan — neemt de gedaante aan van fig. 4 in welke de bijzondere punten der driephasenlijn fig. 3, waarmee deze figuur correspondeert, door dezelfde letters zijn aangegeven. De strook is zoover uitgebreid, dat zij ook de beide maxima T en T_2 omvat en daardoor zien laat in welke opzichten zij verschilt van het geval, dat met fig. 2 correspondeert en waarvoor de strooken reeds door SMITS in zijne fig. 2 zijn aangegeven.

Mocht het minimum in de vloeistof-gasvlakken zeer weinig uitgesproken zijn, dan laat zich nog een ander type der driephasenlijn verwachten dat in fig. 5 wordt voorgesteld, waar in tak HD zoowel minimum als maximum verdwenen zijn, zoodat de geheele lijn het karakter van tak Ib heeft.

Fig. 5



In fig. 4 zou dit ten gevolge hebben dat voorbij het punt H gas en vloeistoflijn naar beneden blijven loopen, hetgeen het geval kan zijn als de samenstelling van L en G die met de verbinding coexisteeren zich slechts zeer weinig met de temperatuur verschuift, zoodat de drukverhooging die door de verschuiving naar de zijde van B zou ontstaan, overgecompenseerd wordt door de drukverlaging die door de temperatuurdaling ontstaat.

Tot dusver is geen enkel voorbeeld bestudeerd waarbij een drie-

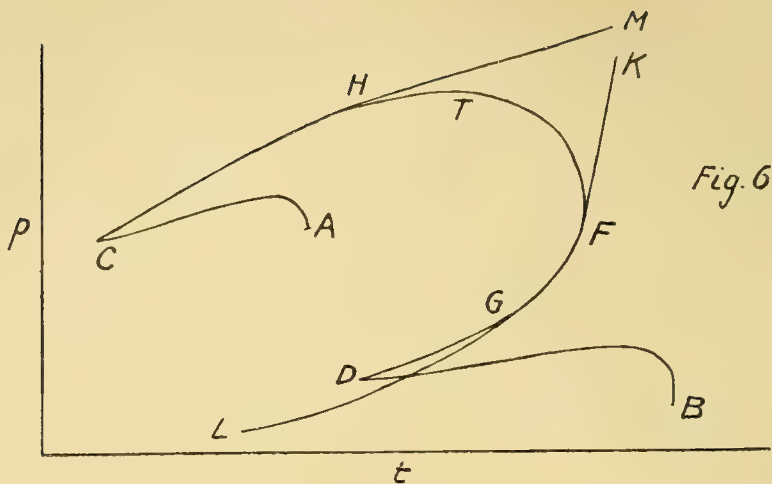
phasenlijn van het type fig. 3 of 5 voor den dag kwam. Toch is het niet moeilijk in te zien dat beide veelvuldig moeten bestaan bij dissociabele verbindingen met voldoende vluchtigheid der beide componenten. Voorbeelden zullen te vinden zijn bij de verbindingen van NH_3 of aminen met vluchtige zuren als HCl, HBr, H_2S, HCN of organische zuren als mierenzuur, azijnzuur; verder bij chloralhydraat of alcoholaat, enz.

Naarmate de verbinding minder gedissocieerd is zal fig. 3 meer het karakter van fig. 2 krijgen. Wellicht behoort hiertoe zoutzuurmethylamin. Naarmate de dissociatie grooter is en de vluchtigheid van B meer van A verschilt zal het punt H waar $L = G$ wordt verder van F verwijderd zijn. Bij aminezouten van organische zuren is reeds bekend dat de konstant kokende vloeistof veel dichter bij den zuurkant ligt dan de verbinding.

Neemt de vluchtigheid van B te veel af dan zal fig. 5 kunnen ontstaan.

Ligt de lijn HM sterk naar de zijde van B dan zou het geval zich kunnen voordoen, dat het punt H niet voorkwam op de driephasenlijn der verbinding maar op die der komponent B. In fig. 3 en 5 stelt zoowel de driephasenlijn ALG als BLG tak 3 voor. In het nu bedoelde geval zou de lijn BLG van B uit eerst tak 3, maar na het passeeren van het punt $L = G$ tak 1 voorstellen, hetzij 1b of later nog 1a. Deze takken sluiten dan op tak 3 bij de driephasenlijn der verbinding aan. Ook hiervan is tot dusver geen voorbeeld bekend. Bij de stelsels HCl, HBr of HJ en H_2O loopt de ijslijn wel tot zeer lage temperaturen en daardoor tot zeer hooge gehalten der vloeistof aan HCl enz. door, maar de lijn HM loopt naar lagere temperaturen eveneens naar hooger gehalte der zuren zoodat, naar de gegevens van PICKERING over de coexisteerende vloeistoffen, het minimum bij HCl — H_2O vallen zou op de driephasenlijn voor het 3e hydraat, bij HJ — H_2O op die van het 4e hydraat (beide aan de zijde der waterrijkere oplossingen), bij HBr — H_2O zelfs even voor het smeltpunt van het 4e hydraat aan de zijde der aan HBr rijkere oplossingen — in geen geval dus op de ijslijn.

Beschouwen wij ook nog het geval waarbij vloeistof en damp bij een maximumdruk gelijk worden. Hier zal in het algemeen dit punt liggen aan de zijde van de vluchtigste komponent, en naarmate de verbinding meer gedissocieerd en het onderscheid in vluchtigheid harer komponenten grooter is, ontstaat de kans dat de samenstelling van vloeistof en damp waarbij zij gelijk worden, meer van die der verbinding verschilt.



Hieruit vloeit echter een vorm der driephasenlijn voort, die in het algemeen door Fig. 6 wordt aangeduid. Het punt *H* is nu verhuisd naar den bovensten tak, ter linker zijde van het maximum *T* in tak 1. Het stuk *HC* vertoont nu het karakter van tak 3. In *H* raakt de lijn *HM*, die de maximumdrukken der reeks vloeistoffen en dampen aangeeft, welke gelijke samenstelling hebben, en tevens de uiterste begrenzing der evenwichten tusschen vloeistof en damp vormt. De driephasenlijnen voor vast *A* en vast *B* vertoonen beide het karakter van tak 1.

Door het niet samenvallen van de punten *H* en *T* moet in de p,x-projectie der tweephasenstrook door Smits gegeven een soortgelijke correctie worden aangebracht als in Fig. 4 door mij voor het geval van het minimum is aangebracht.

Het type fig. 6 zal vermoedelijk niet veelvuldig voorkomen, daar indien zich eene verbinding tusschen twee componenten vormt, dit in den regel met drukverlaging gepaard gaat en dus het voorkomen van een maximumdruk in de rij der vloeistof-dampevenwichten weinig waarschijnlijk is. Voorshands schijnt er alleen een aanduiding te zijn dat het geval voorkomt bij PH_4Cl.

Ligt de lijn *HM* zeer sterk aan de zijde van *A* dan zou het ook kunnen geschieden dat het punt *H* niet voorkwam op de driephasenlijn der verbinding maar op die der komponent *A*, waardoor tak 3 op deze lijn op tak 1 volgde en op de driephasenlijn der verbinding wegviel.

In eene volgende mededeeling zal ik de kookverschijnselen der verzadigde oplossingen, die met de besproken takken der driephasenlijnen correspondeeren, bespreken.

Scheikunde. — De Heer A. P. N. FRANCHIMONT biedt, mede namens den Heer H. FRIEDMANN, eene mededeeling aan over: *„De amiden van α en β aminopropionzuur”.*

Voor eenigen tijd werd mij inlichting gevraagd omtrent eene stof in 1873 door BAUMSTARK uit sommige urines afgescheiden. Hij beschrijft haar als witte prisma's eenige millimeters lang, niet alleen in vorm maar ook in glans, op hippuurzuur gelijkende. Zij is vrij gemakkelijk oplosbaar in kokend water, moeilijk in koud en in wijngeest, onoplosbaar in absoluten alcohol en in aether; op 250° verhit ondergaat zij geene verandering. Zij is eene neutrale stof, die evenwel met zuren hygroscopische en moeilijk kristalliseerende verbindingen aangaat en met kwiknitraat een neerslag geeft. De analyse leidde tot de formule $C_3 H_8 O N_2$. Met salpeterigzuur kreeg hij er een vloeibaar zuur uit en hieruit bereidde hij een zinkzout, dat in zink- en in watergehalte overeenkwam met het zinkzout van vleeschmelkzuur. Dit zinkzout was echter zeer oplosbaar in water en in wijngeest en toch, mede op grond daarvan besloot hij dat het inderdaad vleeschmelkzuurzink was. Hij toonde verder aan dat onder den invloed van alkaliën één stikstofatoom gemakkelijk in den vorm van ammoniak, het andere in dien van aethylamine gebracht werd, waarbij tevens koolzuur ontstond.

Hieruit besloot hij dat zijne stof was het amide van α aminopropionzuur of, zooals hij het noemde, het diamide van melkzuur.

BEILSTEIN in zijn handboek geeft als amide van α-aminopropionzuur de stof van BAUMSTARK, zet er echter een vraagteeken bij en met recht, want BAUMSTARK heeft de conclusie, uit zijn analytisch onderzoek getrokken, willen controleeren, door de diamiden der melkzuren — dus de amiden der aminopropionzuren — synthetisch te maken en met zijne stof uit de urine te vergelijken; uit die proeven echter trok hij het tegengestelde besluit en verklaarde de voorafgaande conclusie voor onjuist.

Doch als men de door BAUMSTARK gevolgde synthetische methoden nagaat, dan is het reeds a priori duidelijk, dat hij niet anders dan mengsels kon krijgen, die hij niet gescheiden heeft, maar voor zuivere stoffen schijnt te hebben aangezien, wier eigenschappen geheel andere waren als die zijner stof uit de urine.

Andererzijds zijn vele, vooral physische eigenschappen, zooals smeltpunt, oplosbaarheid, neutraliteit enz. der stof uit de urine niet die welke men met grond mocht verwachten voor de amiden der aminopropionzuren.

Daar dus geen der amiden van de aminopropionzuren bekend was

droeg ik den Heer FRIEDMANN op ze beiden te maken langs een weg die tot zuivere stoffen leiden kon, ten einde de bestaande onzekerheid te doen ophouden.

Het α-aminopropionzuur (alanine van den handel) werd op bekende wijze in den chloorwaterstofzuren methylester omgezet, die bij 158° smolt. Hieruit werd hetzij met zilveroxyde, hetzij met eene waterige natronoplossing, onder aether de *vrije methylester* bereid, die zeer vluchtig is en onder een druk van 15 m.m, reeds tusschen 38° en 41° overgaat als kleurlooze vloeistof (spec. gew. 1,0309 bij 13°5 ten opz. v. water bij 4°), die echter na eenige dagen, vermoedelijk door werking der beide functies — amine en organische ester — op elkaar, in eene vaste massa verandert (alanine anhydride). Eene stikstofbepaling in de vloeistof gaf getallen overeenkomende met die welke de amino-ester $CH_3.CHNH_2.CO_2CH_3$ vereischt. De amino-ester werd met verzadigde methylalcoholische ammoniak vermengd en eenige dagen aan zich zelf overgelaten. Eene distillatie bij 35° onder 20 m.m. druk verwijderde ammoniak en alcohol en liet als overschot eene ongekleurde olieachtige vloeistof, die sterk alkalisch reageert, in aether en benzol weinig oplosbaar is en in een exsiccator vast wordt. Na omkristalliseeren uit alcohol bleek de stof bij analyse zuiver te zijn. Zij kristalliseert in naalden, is zeer oplosbaar in alcohol, zeer hygroscopisch en smelt bij 62°. Bij verdere verhitting ontwijkt ammoniak en er ontstaat alanine anhydride, zooals trouwens te verwachten was. Verder geeft het *α-aminopropionzuur amide* $CH_3CHNH_2.CO.NH_2$ eene goed kristalliseerende verbinding met chloorwaterstof, een fraai kristalliseerend oranjerood chloroplatinaat, dat gemakkelijk in water, weinig in alcohol oplosbaar is, en een hoog geel in water moeilijk oplosbaar pikraat, dat uit alcohol omgekristalliseerd bij 199° smelt. Hiermede is dit amide voorloopig voldoende gekarakteriseerd. Reeds bij gewone temperatuur in een exsiccator schijnt het zich te ontleden.

Het β-aminopropionzuur werd met eene kleine wijziging gemaakt volgens HOOGEWERFF en VAN DORP uit succinimide [1]). Het werd evenals de α-verbinding in den chloorwaterstofzuren methylester omgezet, die bij 95° smelt.

Hieruit werd op de bovengenoemde wijze de vrije *β-aminopropionzure methylester* bereid, die onder 18 m.m. druk bij 57°—59° als kleurlooze vloeistof overkomt en volgens de analyse zuiver is. Reeds

[1]) Dit werd, op dezelfde wijze als vele andere amiden wanneer zij en hunne zuren eene vrij hooge temperatuur verdragen kunnen, eenvoudig bereid door verhitting van het zuur in een stroom ammoniak tot dat er geen water meer uit distilleert.

na weinige uren ontleedt zij zich onder afscheiding van kristallen. Door directe behandeling met methylalcoholische ammoniak werd het amide verkregen aanvankelijk als olieachtige vloeistof, die door herhaald oplossen in methylalcohol en neerslaan met aether gezuiverd werd, waarna het bij de analyse goede getallen gaf. Bij afkoeling werd het vast en door enting met een spoor van het vaste kristalliseerde het zeer fraai; het smelt bij 41°. Het *β-aminopropionzuuramide* $NH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ is zeer hygroscopisch, zeer oplosbaar in alcohol, moeilijk in aether, reageert sterk alkalisch, trekt koolzuur uit de lucht tot zich en geeft een goed kristalliseerend hydrochloride.

Beide aminopropionzuuramiden zijn dus nu bekend en niet identisch met de stof uit urine van Baumstark.

Kristallografie. — De Heer Bakhuis Roozeboom biedt eene mededeeling aan van den Heer F. M. Jaeger: „*Over Diphenylhydrazine, Hydrazobenzol en Benzylaniline, en over de mengbaarheid der beide laatsten met Azobenzol, Stilbeen en Dibenzyl in den vasten aggregaattoestand.*"

(Mede aangeboden door den Heer A. P. N. Franchimont.)

De volgende onderzoeking werd ondernomen, om eene nieuwe bijdrage te leveren tot de kennis van het verband tusschen de kristalsymmetrie van organische verbindingen en hun vermogen, om gekristalliseerde mengfasen met elkaar te kunnen leveren [1]). Oorspronkelijk beoogde ze alleen het onderzoek van *Hydrazobenzol* en *Benzylaniline* in hun samenhang met de door Bruni, Garelli, Calzolari en Gorni onderzochte reeks van 't *Azobenzol*, 't *Stilbeen*, 't *Tolaan* 't *Dibenzyl* en 't *Benzylideenaniline*. Eerst later werd het, met 't *Hydrazobenzol* isomere, *Diphenylhydrazine* mede opgenomen.

Diphenylhydrazine.

$(C_6 H_5)_2 N—NH_2$; smeltpunt: 44° C.

Deze verbinding, welke ik door de welwillendheid van Prof. Dr. S. Hoogewerff te Delft verkreeg, kristalliseert uit ligroïne in den vorm van kleurlooze, groote, glanzende kristallen, welke echter een nogal wisselenden habitus vertoonen. Door het licht worden ze spoedig bruin gekleurd.

1) Vergel. F. M. Jaeger, Deze Versl. XIII, p. 651.

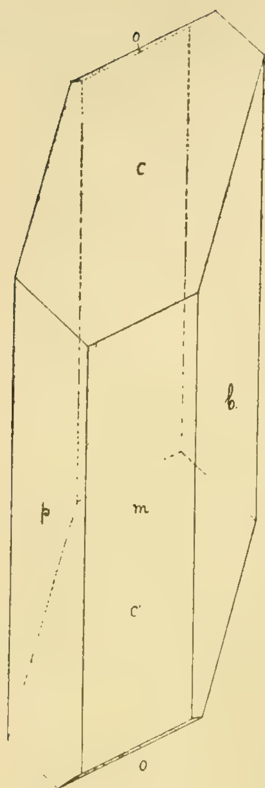


Fig. 1.
(Diphenylhydrazine).

Triklien-pinakoïdaal.

$a : b : c = 0,7698 : 1 : 0,5986.$

$A = 89°13\frac{1}{2}'$ $\alpha = 89°24'$
$B = 137°28'$ $\beta = 137°28\frac{1}{2}'$
$C = 89°29'$ $\gamma = 90°\ 4\frac{1}{2}'$

De toenadering tot *monokliene* symmetrie is zeer duidelijk.

Waargenomen vormen zijn: $b = \{010\}$, breed en glanzend; $m = \{110\}$, iets smaller en minder scherp reflekteerend; $p = \{1\bar{1}0\}$, zeer glanzend en breed; $c = \{001\}$, goed ontwikkeld, en vrij scherpe reflexen leverend; $o = \{\bar{1}\bar{1}1\}$, zeer glanzend en goed ontwikkeld. De kristallen zijn meestal afgeplat naar p, of ook wel isometrisch ontwikkeld, met een geringe verlenging volgens de c-as. Eigenaardig is, dat in de vertikaalzone de bij elkaar behoorende, evenwijdige vlakken der vormen m, p en b, meestal zeer ongelijk ontwikkeld zijn. Wellicht zou hier ook een nieuw voorbeeld van een acentrisch kristal voorhanden kunnen zijn; ook de oppervlaktegeaardheid der parallele vlakken is vaak anders op 't eene dan op 't bijbehoorende tegenvlak. Etsfiguren konden niet verkregen worden.

Geen duidelijke splijtbaarheid.

	Gemeten:	Berekend:
$b' : p = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0)$	=* 62°6′	—
$b : m = (010) : (110)$	=* 62 54½	—
$b' : c = (0\bar{1}0) : (001)$	=* 89 13½	—
$p : c = (1\bar{1}0) : (001)$	=* 48 53	—
$o : m' = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}0)$	=* 73 38	—
$m : c = (110) : (001)$	= 49 24	49°28′
$o : c = (\bar{1}\bar{1}1) : (001)$	= 56 54	56 54
$p : o = (1\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}1)$	= 78 42	78 36
$o : b' = (\bar{1}\bar{1}1) : (0\bar{1}0)$	= 58 45½	58 43
$p : m = (1\bar{1}0) : (110)$	= 54 59½	54 59½

In de vertikaalzone was de ligging der optische elasticiteitsassen bijkans parallel aan de richting der c-as; alleen op b bedroeg de hellingshoek circa 10°, op m slechts circa 1°. Een assenbeeld kon niet waargenomen worden.

Het specifiek gewicht der kristallen is 1,190, bij 16° C; het aeq.-volume: 154,62. Topische assen $\chi : \psi : \omega = 6{,}0956 : 7{,}9182 : 4{,}7399$.

Hydrazo-Benzol.

$C_6H_5 . NH—NH . C_6H_5$; smeltpunt: 125° C.

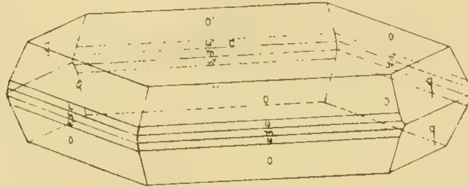


Fig. 2.
(Hydrazobenzol).

Uit een mengsel van alkohol en aether omgekristalliseerd, vormt de verbinding dunne, kleurlooze, vierkante plaatjes.

Rhombisch-bipyramidaal.

$$a : b : c = 0{,}9787 : 1 : 1{,}2497.$$

Waargenomen vormen: $c = \{001\}$, sterk vóórheerschend en zeer glanzend; $o = \{111\}$, scherp reflekteerend; $q = \{021\}$, glanzend, steeds zeer klein ontwikkeld; $\omega = \{221\}$, smal; $m = \{110\}$, zeer smal, ook vele malen geheel ontbreekend. Duntafelvormig naar c.

	Gemeten:	*Berekend:*
$c : o = (001) : (111) =$	* 60°46′	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	* 75 14	—
$c : q = (001) : (021) =$	68 11	68°12′
$o : \omega = (111) : (221) =$	13 45	13 36
$\omega : m = (221) : (110) =$	15 27	15 38
$c : m = (001) : (110) =$	89 56	90 0
$\omega : \omega = (221) : (2\bar{2}1) =$	—	84 41
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	88 36	88 46
$\omega : \omega = (221) : (22\bar{1}) =$	30 58	31 16

Zeer volkomen splijtbaar volgens {001}.

Op c is de ligging der uitdoovingsrichtingen georienteerd op de ribbe $c : q$. Een assenbeeld was niet waar te nemen.

Spec. Gew. = 1,158, bij 16° C.; 't aeq. volume is 158,89.

Topische assen: $\chi : \psi : \omega = 4{,}9567 : 5{,}0645 : 6{,}3291$.

Benzylaniline.

$C_6H_5 . CH_2—NH . C_6H_5$; smeltpunt: 36½° C.

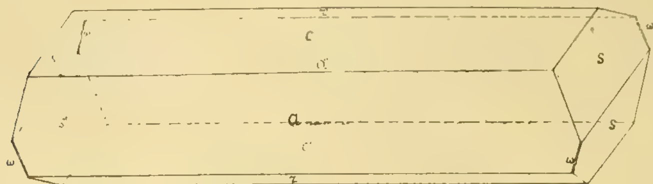


Fig. 3.
(Benzyl-Aniline).

Uit aether of alkohol kristalliseert de verbinding in groote, naar *a* afgeplatte, kleurlooze kristallen, welke echter nimmer meetbare eindvlakken vertoonen. De beste kristallen worden uit methylalkohol verkregen. 't Zijn dan meest tweelingen naar {100}, of ook wel parallelvergroeiingen. De eindvlakken *s* zijn meest krom en voor meting ongeschikt. Aan enkele beter ontwikkelde kristallen konden zuiverder metingen verricht worden.

Monoklien-prismatisch.

$$a : b : c = 2,1076 : 1 : 1,6422.$$

$$\beta = 76°36\tfrac{1}{2}'.$$

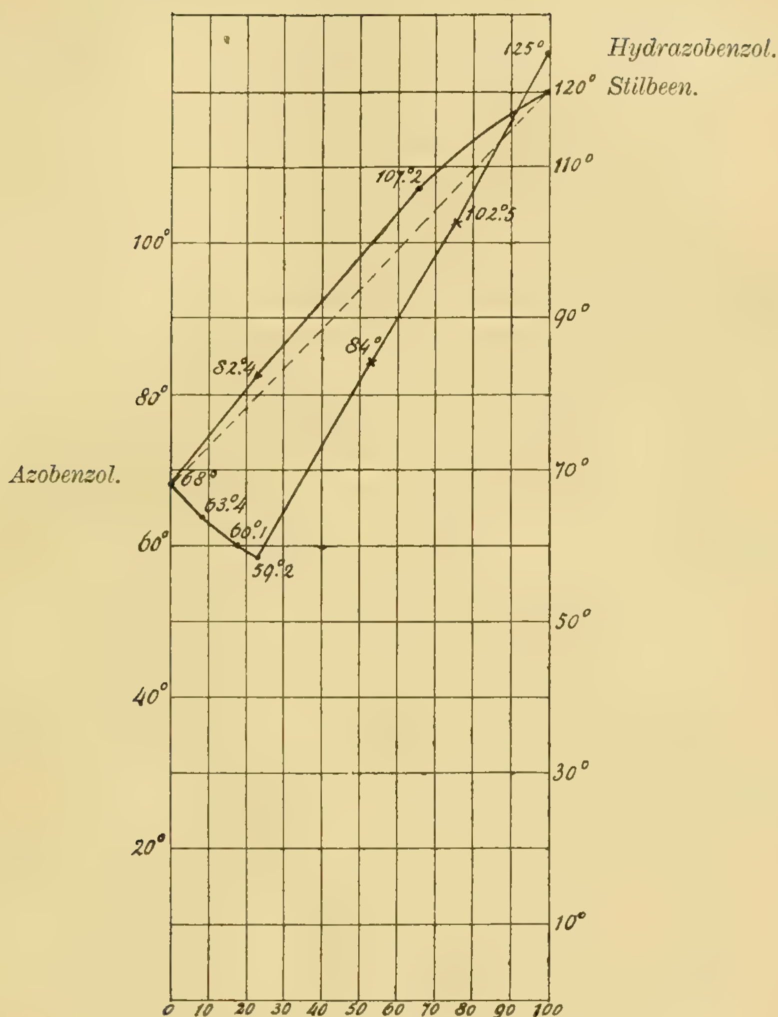
Vormen: $a = \{100\}$, 't breedst van alle ontwikkeld, en sterk glanzend; $c = \{001\}$, iets smaller en sterk glanzend; $s = \{021\}$, gebogen en gekromd, soms minder mat en vlak; $r = \{\bar{2}03\}$, goed ontwikkeld en glanzend; $\omega = \{\overline{24}\ 2\ 1\}$, als uiterst smalle vicinaal-vorm aangeduid, meest ontbrekend.

	Gemeten:	*Berekend:*
$a : c = (100) : (001)$	=* 76°36¹/₂'	—
$a : r = (100) : (20\bar{3})$	=* 73 31¹/₂	—
$c : s = (001) : (021)$	=* 72 37¹/₄	—
$s : s = (021) : (02\bar{1})$	= 34 45¹/₂	34°45¹/₂'
$a : s = (100) : (021)$	= 93 58	93 58
$r : s = (20\bar{3}) : (021)$	= 75 1	74 59¹/₂
$c : r = (001) : (\bar{2}03)$	= 29 53	29 52

Zeer volkomen splijtbaar naar {001} en {100}. Tweelingen naar {100}.

In de zone der *b*-as overal georiënteerde uitdooving; 't optisch assenvlak is {010}. Op *a* en *c* is in konvergent licht een zwarte hyperbool zichtbaar; ééne as maakt met de normaal op *a* een hoek van circa 12°. De schijnbare assenhoek in *a*-monobroomnaftaline bedraagt ± 90°. Sterke, geneigde dispersie, met $\varrho > v$.

Fig. 4



Binaire Smeltlijnen van Azobenzol + Stilbeen
en van Azobenzol + Hydrazobenzol.

't Spec. Gew. = 1,149 bij 14° C.; aeq. volume = 159,25.

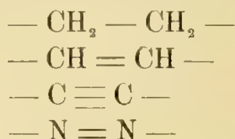
Topische assen : $\chi : \psi : \omega = 7{,}6220 : 3{,}6164 : 5{,}9389$.

Wat betreft het *Hydrazobenzol* en 't *Benzylaniline* valt het volgende op te merken.

Indertijd werd door BRUNI en CIAMICIAN [1]), en door GARELLI en

[1]) BRUNI en CIAMICIAN, Soluzioni solide e miscele isomorfe fra i composti a catena aperta saturi e non saturi; Rendic. Lincei (1899). **8**. I. 575; Gazz. Chimic. Ital. (1899). **29**. 149.

Calzolari [1]) op grond van kryoskopische abnormaliteiten besloten tot eene vorming van mengfasen in den vasten toestand, tusschen: *Dibenzyl, Stilbeen, Tolaan*, en *Azobenzol*, en tot de „*isomorfogene*" vervanging in aromatische molekulen, van de atoom-kombinatie's:

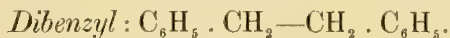


$$— CH_2 — CH_2 —$$
$$— CH = CH —$$
$$— C \equiv C —$$
$$— N = N —$$

Ook het *Benzylideenaniline*: $C_6H_5 . CH = N . C_6H_5$ kan volgens Bruni en Gorni [2]) met *Stilbeen* en *Azobenzol* mengkristallen vormen, zoodat ook volgens hen de atoomkombinatie: — CH = N — aan bovenstaande reeks moet worden toegevoegd. De vraag is dus, of ook de bindingswijzen: — NH — NH — en — CH_2 — NH —, welke in 't *Hydrazobenzol* en het *Benzylaniline* hunne, met bovenstaande derivaten analoge, *eenvoudigste* vertegenwoordigers vinden, tot deze „isomorfogene" reeks behooren, ja of neen.

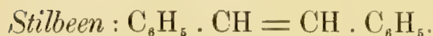
Van belang was voorts de vraag, of men wel 't recht heeft, hier van eene „isomorfie" te spreken; op grond van 't vermogen, om zich te mengen in den vasten staat *alleen*, mag zeker niet terstond tot eene aanwezige isomorfie besloten worden.

Nu toonde Boeris [3]) echter aan, dat de vier eerstgenoemde lichamen eene zóo nauwe vormverwantschap vertoonen, dat deze van echte isomorfie wel haast niet te onderscheiden is:



Dibenzyl: $C_6H_5 . CH_2—CH_2 . C_6H_5$.

Monoklien-prismat. $a : b : c = 2,0806 : 1 : 1,2522$; $\beta = 64°6'$



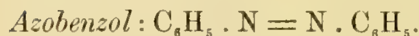
Stilbeen: $C_6H_5 . CH = CH . C_6H_5$.

Monoklien-prismat. $a : b : c = 2,1701 : 1 : 1,4003$; $\beta = 65°54'$



Tolaan: $C_6H_5 . C \equiv C . C_6H_5$.

Monoklien-prismat. $a : b : c = 2,2108 : 1 : 1,3599$; $\beta = 64°59'$



Azobenzol: $C_6H_5 . N = N . C_6H_5$.

Monoklien-prismat. $a : b : c = 2,1076 : 1 : 1,3312$; $\beta = 65°34'$

Echter zijn er hier verschillen in habitus, optische oriënteering etc., welke *grooter* zijn, dan zulks bij streng „isomorfe" lichamen wordt toegelaten, zoodat men wel beter van eene „isomorfotropie", dan van isomorfie spreekt.

---

[1]) Garelli en Calzolari, Sul comportamento crioscopico di sostanze aventi i costituzione simile a quella del solvente; Rendic. Lincei (1899). **8**. I. 585; Gazz. Chim. Ital. (1899). **29**. (2). 258; Rendic. Lincei R. Accad. (1900). **9**. (1). 382.

[2]) Bruni en Gorni, Gazz. Chim. Ital. (1899). **1**. 55.

[3]) Boeris, Atti Società Ital. di Sc. Natur, Milano. (1900). **39**. 111—123. Ref. Z. f. Kryst. **34**. 298.

Nu vormen volgens GARELLI en CALZOLARI, 't *Dibenzyl* en 't *Benzylaniline* mengkristallen; eveneens *Azobenzol* en *Benzylaniline* [1]). Daarbijgevoegd de resultaten, indertijd door MUTHMANN [2]) verkregen, volgens welken de *Terephtaalzuredimethylester* isomorfotroop is met $\Delta_{1,4}$—, en $\Delta_{1,3}$— *Dihydroterephtaalzuredimethylester* en de $\Delta_{1,3}$—, en $\Delta_{1,5}$— *Dihydroterephtaalzurediaethylesters* isomorfotroop zijn met den Δ_{1}—*Tetrahydroterephtaalzurendiaethylester*, terwijl voorts de *p-Dioxyterephtaalzure esters* zich analoog gedragen met de *p-Dioxydihydroterephtaalzure esters*, en daarmee in den vasten staat mengfasen vormen kunnen, — zoo meenen de Italiaansche onderzoekers gerechtigd te zijn aan te nemen, dat, *als twee aromatische lichamen mengkristallen kunnen vormen, ook hunne hydreeringsprodukten dit kunnen doen.*

Al terstond blijkt de algemeengeldigheid van dezen regel gestoord te worden door *Hydrazobenzol* en *Dibenzyl*, welke zich kryoskopisch geheel *normaal* gedragen, en in kristalvorm, volgens 't bovenstaande, evenzeer afwijken.

Te verwachten was dus ook, dat *Azobenzol* en *Hydrazobenzol* geen mengkristallen zouden vormen. Inderdaad leerden proeven mij, dat uit gemengde oplossingen van beide in aether, eerst *Hydrazobenzol* zich in kleurlooze, volkomen zuivere kristallen afzet, en daarna treden *daarnevens* zuivere, roode kristallen van *Azobenzol* op; de verifikatie geschiedde door het smeltpunt.

Voorts heb ik nog de smeltlijn van mengsels der beide lichamen bepaald. Deze lijn heeft twee takken, en een gewoon eutektikum, bij 59°,25 C. gelegen, en overeenkomende met eene koncentratie aan de *Azo*-verbinding van 76,2 molekuulprocenten.

Ziehier enkele data:

Azobenzol			smelt	bij	67°.8 C.
„	+ 9.6 %	*Hydrazobenzol*	„	„	63°.4 C.
„	+ 17.7 %	„	„	„	60°.1 C.
„	+ 23.8 %	„	„	„	59°.25C.
„	+ 47.0 %	„	„	„	84° C.
„	+ 70.5 %	„	„	„	102°.5 C.
Hydrazobenzol			„	„	125°.2 C.

Van eene isodimorfie, met optredenden hiaat, is hier, volgens mijn onderzoek, geen sprake.

---

1) BRUNI, Ueber feste Lösungen. Samml. chem. techn. Vorträge. Bd. **VI**. (1901). p. 48.

2) MUTHMANN, Z. f. kryst, **15**. 60; **17**. 460: **19**. 357.

Een en ander is volkomen in overeenstemming met den afwijkenden kristalvorm van het *Hydrazobenzol.*

Opmerking verdient, dat Billows[1]) het *p-Azotoluol* en 't *p-Hydrazotoluol* onderzocht. Hij vindt:

p-Azotoluol (143° C.)-Monoklien-prismat.

$$a : b : c = 0{,}5687 : 1 : 1{,}7105 ; \ \beta = 89°.44'.$$

p-Hydrazotoluol (128° C.)-Monoklien-prismat.

$$a : b : c = 0{,}6279 : 1 : 2{,}0287 ; \ \beta = 89°.49'.$$

Ondanks deze afwijkingen, alsmede die, waarbij {001} van 't eerste lichaam de rol speelt van {100} bij 't tweede, verklaart hij beide verbindingen voor „isomorf"! Van meer dan van eene morfotropische verwantschap kan hier echter geen sprake zijn, en laat ook hier de zgn. „isomorfogene vervanging" van —N=N— door —NH—NH— ons in den steek.

Daar *Dibenzyl* en *Benzylaniline*, en dit laatste en *Azobenzol* volgens Bruni wèl mengkristallen leveren kunnen, zoo is eene vormanalogie hier te vermoeden. Inderdaad is deze ook voor den dag te brengen, wanneer men bij het *Azobenzol* b.v. aan de vormen: {100}, {001}, {110}, {$\bar{2}$01}, {$\bar{4}$03} van Boeris, resp. de symbolen: {100}, {$\bar{1}$01}, {410}, {101}, {103} toekent, d.w.z. als men den vorm, die bij Boeris {$\bar{1}$01} zou moeten zijn, als {001} aanneemt.

Dan wordt:

Azobenzol: $a : b : c = 2{,}1076 : 1 : 1{,}4220 ; \ \beta = 76°.32'$

Benzylaniline: $a : b : c = 2{,}1076 : 1 : 1{,}6422 ; \ \beta = 76°.36\frac{1}{2}'$.

Eene betrekking, die, met *gelijke* verhouding $a : b$ en *gelijken hoek* β, den schijn heeft, van als aan isomorfie grenzende isomorfotropie te kunnen worden aangemerkt.

Echter zij hier reeds dadelijk er op gewezen, dat de hier gekozen opstelling van het *Azobenzol geen rationeele* is, aangezien de overige door Boeris daaraan waargenomen vormen hierbij zeer gekompliceerde symbolen krijgen.

Voorts zij nog opgemerkt, dat 't smeltpunt van het *Benzylaniline* (36½° C.) door toevoeging van geringe hoeveelheden *Azobenzol* wordt verlaagd.

Terwijl het gebezigde *Benzylaniline* bij 36½° C. smolt, en 't *Azobenzol* bij 68° C., werden voor mengsels de volgende smeltpunten t gevonden:

---

[1]) Billows, Rivista di Mineral. e Cristall. Ital. (1903). **30**. 34—48. Ref. Z. f. Kryst. **41**. 273.

93½ %	*Benzylaniline* +	6½ %	*Azobenzol,*	$t = 35°$ C.
88 %	„	12 %	„	$t = 32½°$ C.
48,6%	„	51,4%	„	$t = 49°$ C.
23,7%	„	76,3%	„	$t = 61½°$ C.

Bij kristallisatie van de beide verbindingen uit eene gemeenschappelijke oplossing in alkolol + chloroform, werden aaneengegroeide, kleine, oranjekleurige naaldjes verkregen, welke voor verder onderzoek ongeschikt waren. Er schijnen hier wèl vaste oplossingen gevormd te worden.

Wat *Azobenzol* en *Stilbeen* aangaat, waarmede *Dibenzyl* vaste oplossingen vormt, zoo heb ik getracht, van mengsels van beide lichamen de begin-, en eindstolpunten op de gewone wijze te bepalen. Inderdaad bleken deze twee lichamen, wier isomorfotropie haast niet meer van echte isomorfie te onderscheiden is, ook hierin met echt-isomorfe lichamen overeen te komen, dat zij *eene doorloopende reeks van mengfasen,* van 0 % tot 100 % kunnen vormen. De onderste tak der kontinu-stijgende smeltkromme ligt zóó nabij de bovenste, dat eene scherpe bepaling niet wel mogelijk was.

Gevonden werden de volgende smeltpunten:

Azobenzol smelt bij 68° C.
„ + 22,9 % *Stilbeen* smelt bij 82°.4 C.
„ + 66,94% „ „ „ 107°.2 C.
Stilbeen smelt bij 120° C.

Het smeltpunt van *Azobenzol* wordt dus door toevoeging van *Stilbeen verhoogd.* De smeltpuntsverlaging van 't *Stilbeen* is niet evenredig met 't aantal toegevoegde molekulen *Azobenzol* (onjuiste Küster'sche regel); ze geschiedt *langzamer.*

De uit gemengde oplossingen verkregen mengkristallen waren homogeen, en helder rood van kleur. Zij kristalliseeren prachtig. Ook bij *sublimatie* der twee stoffen zetten zich zooals ook Bruni waarnam, mengkristallen af uit den damp.

Tenslotte zij hier nog opgemerkt, dat het *Hydrazobenzol,* ondanks 't verschil in symmetrie, in zijne parameters nog wel eenige analogie met het *Azobenzol* vertoont, als men $o = \{211\}$, $\omega = \{421\}$ en $m = \{210\}$ neemt:

Azobenzol: $a : b : c = 2{,}1076 : 1 : 1{,}4220 \quad \beta = 76°{,}32'$.

Hydrazobenzol: $a : b : c = 1{,}9574 : 1 : 1{,}2497 \quad \beta = 90°$.

Van eene dergelijke verwijderde analogie is bij het *Diphenylhydrazine,* ondanks zijne groote toenadering tot 't monokliene systeem, geen sprake meer.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt eene mededeeling aan: *„Over het onderscheidingsvermogen voor toonintensiteiten" volgens proefnemingen van den Heer* A. DEENIK.

De „Unterschiedsschwelle" voor impulsieve geluiden (vallende kogels en hamers) is veelvuldig en veelzijdig bestudeerd, maar betreffende de „Unterschiedsschwelle" voor toonintensiteiten beschikken wij tot dusverre slechts over enkele, terloops door M. WIEN in zijne dissertatie medegedeelde gegevens.

M. WIEN vond de verschildrempelwaarde voor de 3 tonen, waartoe hij zijn onderzoek beperkte, als volgt: voor a gemiddeld 22.5°/₀ (met 18.2 en 27 als extremen), voor e' 17.6°/₀ (één bepaling), voor a' gemiddeld 14.4°/₀ (met 10.8 en 22.5 als extremen). Het scheen gewenscht zulk een onderzoek door de geheele toonladder te verrichten en ook in andere opzichten op breedere grondslagen te vestigen. Op mijn verzoek verklaarde de Heer A. DEENIK zich hiertoe bereid, en ik veroorloof mij zijne uitkomsten hier in het kort mede te deelen, onder verwijzing voor eene uitvoerige beschrijving naar een proefschrift over dit onderwerp, dat van de hand van den Heer DEENIK weldra het licht zal zien.

Stemvorkproeven.

Eene electromagnetisch gedreven stemvork wordt in een vertrek naast het geluidsvrij kabinet van het physiologisch laboratorium opgesteld en op een bepaalde amplitudo in gang houden. Deze amplitudo kan door middel van het GRADENIGO'sche driehoekje mikroskopisch worden gemeten. Normaal op de as dezer stemvork is een in graden verdeelde cirkel geplaatst, waaraan een tweetal hoorbuizen zoo bevestigd zijn, dat haar radiaire verlengingen de as der stemvork in het tooncentrum snijden. Deze hoorbuizen kunnen langs den geheelen omtrek van den graadboog worden verplaatst en daarbij naar willekeur in de KIESSLING'sche interferentievlakken, in de vlakken van maximumgeluid of daar tusschen gebracht worden.

De hoorbuizen worden door dikwandige, ook nog verder acustisch geïsoleerde, caoutchoucbuizen in het inwendige van het geluidvrij kabinet geleid. Aldaar kan door middel van een driewegkraan afwisselend òf de eene òf de andere buis worden beluisterd, òf ook wel, door de kraan in gesloten stand te brengen, volkomen acustische rust worden verkregen.

Een helper verschuift nu één der hoorbuizen, terwijl de andere hoorbuis vast wordt gesteld in het vlak van maximum geluid, telkens

enkele graden doorloopend, in de richting naar het KIESSLING'sche interferentievlak, totdat door den waarnemer een duidelijk verschil wordt gesignaleerd (afdalende methode). Na aflezing van den buisstand wordt eerst doorgeschoven en dan op gelijke wijze teruggegaan, totdat door den waarnemer een onduidelijk worden van het bestaande intensiteitsverschil bespeurd wordt (opstijgende methode). Opnieuw aflezen van den buisstand en middeling der beide waarden. De waarnemingen geschieden op deze wijze „unwissentlich" en vijf achtereenvolgende malen. Uit de zoo verkregen 10 cijfers wordt dan tenslotte een gemiddelde getrokken, dat in graden van den boog uitgedrukt een onderste „Unterschiedsschwelle" voor de betrokken amplitude aangeeft.

Om deze hoekwaarden in absolute waarden te kunnen omrekenen, wordt binnen het geluidvrij en met trichopièse bekleed kabinet voor de geluidssterkte in het maximumvlak en die in het opgespoorde Unterschiedsschwelle-vlak de grootste afstand bepaald, waarop nog juist een toongeluid waarneembaar is. Neemt men aan, dat bij afwezigheid van terugkaatsingen, gelijk wij hier mogen veronderstellen,

TABEL I. Stemvorkproeven.

Toonshoogte.	Amplitudo in mikrons	$\frac{\Delta r}{r}$	„Unterschiedsschwelle" (gemiddeld)
c^1	640	0.29589	
	800	0.34429	33.2 %
	1040	0.35657	
c^2	20	0.22698	
	40	0.26932	
	70	0.29825	
	100	0.30835	29.3 %
	150	0.31003	
	200	0.31540	
	300	0.32006	
c^3	2	0.23435	
	2	0.20243	19.5 %
	2	0.14865	

de geluidsintensiteiten afnemen als de quadraten der afstanden, dan verhouden zich de geluidssterkten onderling als de quadraten dier afstanden. Noemen wij den afstand, waarop het toongeluid in het vlak van maximum geluid waarneembaar is, r en dien voor het iets zwakker geluid r_u dan stelt klaarblijkelijk de breuk $\frac{r^2 - r_u^2}{r^2}$ de Unterschiedsschwelle voor, die in dit geval, omdat de van den hoofdprikkel onderscheiden prikkel zwakker dan de hoofdprikkel is genomen, als „untere Unterschiedsschwelle” mag worden aangeduid.

Orgelpijpproeven.

Een nauwkeurig gestemde, wijde, gedekte, houten orgelpijp wordt binnen een vilten tent in een nevenvertrek naast het geluidvrij kabinet zoodanig opgesteld, dat haar geluid door een caoutchoucbuis in het kabinet kan worden beluisterd. Deze orgelpijp wordt permanent aangeblazen door met een waterstraal perspomp aangevoerde, maar daarna met calciumchloride gedroogde lucht. De aanvoer van deze lucht geschiedt langs een lang stelsel van looden buizen, dat binnen het kabinet een splitsing in tweeën en later eene hereeniging vertoont. In deze twee gescheiden takken worden met micrometerschroeven verstelbare AUBERT'sche diaphragma-openingen aangebracht, die de waarnemer naar willekeur kan vernauwen of verwijden. De hereeniging geschiedt in een driewegkraan, die eveneens door den waarnemer kan worden gedirigeerd, en stroomafwaarts van dit punt bevinden zich de vereischte meettoestellen, om druk en volumen der passeerende, der orgelpijp aangeboden, lucht te kunnen bepalen. Ook deze meettoestellen bevinden zich onder het bereik van den waarnemer, zoodat deze zelf de aflezingen doen kan.

De waarnemer regelt nu in de eerste plaats de wijdte der beide diaphragma-openingen zóó, dat het geluid bij beide standen van den driewegkraan gelijk kan worden genoemd. Vervolgens vergroot hij een der diaphragmata (het andere constant blijvend) tot een duidelijk verschil wordt waargenomen (opstijgende methode). Aldus vijf maal. Daarna wordt het verschil tusschen beide afwisselend beluisterde toonsterkten vergroot, en omlaaggaande de diaphragmastand opgespoord, waarbij het verschil onduidelijk wordt (afdalende methode). Wederom vijfmaal. Ditzelfde geschiedt op overeenkomstige wijze bij vernauwing van de diaphragma-opening. De eerste reeks voert derhalve tot een „obere”, de tweede tot een „untere Unterschiedsschwelle”. De bepalingen, die voor elken toon bij twee hoofdintensiteiten werden gedaan, hebben op deze wijze klaarblijkelijk „wissentlich” plaats

TABEL II.

Toonshoogte.	Betrekkelijke intensiteit v/d. hoofdprikkel [1])	Unterschiedsschwelle.			
		$\frac{\overset{o}{\Delta} r}{r}$	$\frac{\overset{u}{\Delta} r}{r}$	$\frac{\Delta r}{r}$	in %
C	1392.408 1120.55	0.237 0 236	0.219 0.237	0.232	23 2
G	1560.168 1243.35	0.199 0.211	0.199 0.210	0.204	20.4
c	1213.63 861.798	0.201 0.224	0.221 0 227	0.218	21.8
g	1412.200 788.97	0.183 0.173	0.179 0.184	0.179	17 9
c_1	107.112 86.129	0.162 0.166	0.158 0.168	0.163	16.3
g_1	132 411 104.725	0.142 0.157	0.152 0.166	0.154	15.4
c_2	140.800 114.444	0.143 0.137	0.108 0.134	0.131	13.1
g_2	139.96 101.152	0.098 0.108	0.112 0.105	0.105	10.5
c_3	135.976 101.764	0.104 0.126	0.132 0.138	0.125	12.5
g_3	134.552 98.424	0.114 0.120	0.108 0.108	0.112	11.2
c_4	251 01 139.438	0.077 0.081	0.082 0.101	0.085	8.5
g_4	332.072 230.888	0.117 0.107	0.122 0.121	0.117	11.7
c_5	424.636 280.908	0.108 0.100	0.114 0.107	0.107	10.7
g_5	295.68 218.621	0.160 0.157	0.155 0.145	0.154	15.4
c_6	260.100 183.272	0.188 0.204	0.200 0.178	0.192	19.2
g_6	580.190 480.720	0.164 0.171	0.191 0.229	0.188	18.8

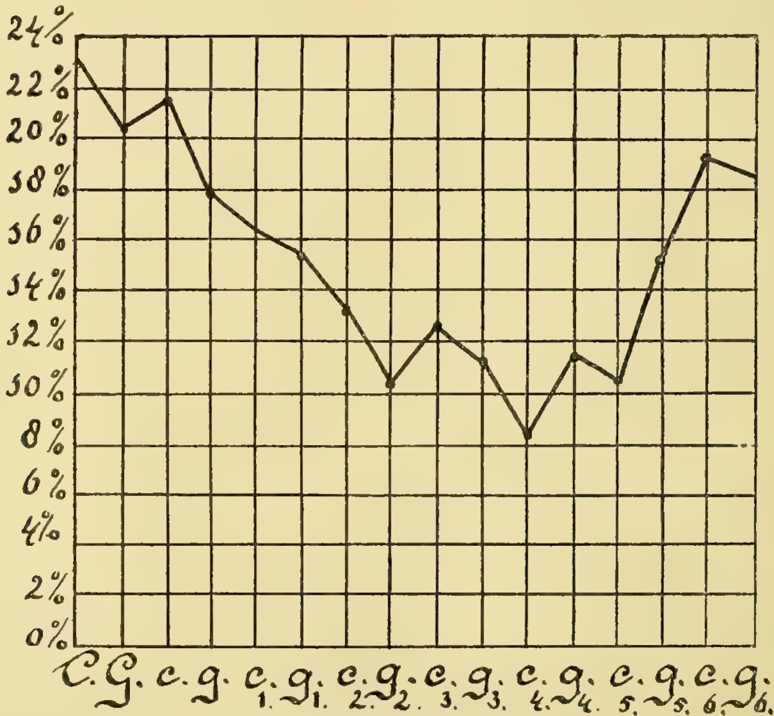
gehad. Ten slotte wordt voor de gevonden diaphragma-wijdten een druk- en volumen bepaling der aangevoerde lucht verricht. Het eerste geschiedt met een watermanometer, wien ter meerdere gevoeligheid een helling wordt gegeven, het tweede met een aerodromometer [2]). Uit deze cijfers kon volgens de gebruikelijke formule

[1]) Ter berekening van de absolute intensiteit moeten de getallen der tweede kolom nog met een constante worden vermenigvuldigd, die echter bij de berekening der „Unterschiedsschwelle" wegvalt en dus geen gewicht in de schaal legt.

[2]) Arch. f. (Anat. u.) Physiologie 1902 supplement. p. 417.

e = luchtvolume $\times$ druk $\times$ 981 de aan de orgelpijp aangeboden energie berekend worden. Dit getal, met een voor elke pijp verschillende constante vermenigvuldigd geeft de acustische energie aan. Daar in de uitdrukking der ,,prozentische Untersschiedsschwelle" $\frac{\Delta R}{R}$ de constante zoowel in teller als in noemer voorkomt, valt bij de verdere berekening de constante der orgelpijp weg en kan men ook zonder haar voorafgaande bepaling tot een betrouwbaar gegeven voor het procentische onderscheidingsvermogen komen. De einduitkomst voor elken toon is op die wijze een gemiddelde uit 40 bepalingen.

Intensiteits-
verschil.



Kleinst waarneembare intensiteitsverschillen door de toonladder.

CONCLUSIES.

1°. Uit de resultaten der stemvorkproeven volgt, dat de wet van Weber, in het algemeen genomen, maar niet nauwkeurig, geldig is voor de onderzochte middelsterke en zwakke intensiteiten.

2°. Uit de uitkomsten der orgelpijpproeven volgt, dat de gunstigste ,,Unterscheidsschwelle" wordt gevonden bij c^4 en dat vandaar uit het onderscheidingsvermogen voor intensiteitsverschillen naar de uiteinden vrij regelmatig afneemt.

Physiologie. — De Heer HAMBURGER biedt een mededeeling aan over: *„Een methode ter bepaling der osmotische drukking van zeer geringe hoeveelheden vloeistof”.*

Niet zelden komt het voor, dat men van normale of pathologische lichaamsvochten, waarvan men niet meer dan $^1/_2$ of $^1/_4$ cc. ter beschikking heeft, de osmotische drukking wenscht te weten. Voor zulk een geval zag ik mij onlangs geplaatst toen mij van ophtalmologische zijde de vraag werd voorgelegd, hoe groot de concentraties van vloeistoffen behoorden te zijn, die men voor de behandeling van het oog aanwendt. Het scheen mij rationeel — en de onderzoekingen van MASSART [1]) rechtvaardigden dit — zoodanige concentraties aan te wijzen, die dezelfde osmotische drukking bezaten als het natuurlijke medium van cornea en conjunctiva, namelijk het traanvocht.

Tot dusverre echter was deze waarde, althans langs directen weg, nog niet bepaald, hoogstwaarschijnlijk wegens de moeilijkheid, een hoeveelheid van die vloeistof te verkrijgen, groot genoeg voor de toepassing van de gebruikelijke methoden, nl. de vriespunt- en bloedlichaampjesmethode.

Dit gaf mij aanleiding naar een modus operandi te zoeken, waarbij $^1/_2$ cc., desnoods $^1/_4$ cc. vocht voldoende kon geacht worden. Het mocht mij gelukken zulk een methode te vinden.

Zij berust op het reeds bekende beginsel, [2]) dat het volume der bloedlichaampjes in hooge mate afhankelijk is van de osmotische drukking der oplossing waarin zij zich bevinden.

Dit beginsel is hier op de volgende wijze in toepassing gebracht.

In een trechtervormig glazen buisje, waarvan de cylindrische hals wordt gevormd door een gecalibreerde capillaire buis, die van onderen is dichtgesmolten [3]), wordt de te onderzoeken vloeistof gebracht. Laat dit zijn $^1/_2$ cc. In andere trechtervormige buisjes van gelijke gedaante en grootte brengt men $^1/_2$ cc. van Na Cl-oplossingen van verschillende concentratie (0.8 %, 0.9 %, 1 %, 1.1 %, 1.2 %, 1.3 %, 1.4 %, 1.5 %, 1.6 %) en bedeelt nu de vloeistoffen ieder met 0.02 cc. bloed. Na een half uur gewacht te hebben — in welk tijdsverloop de bloedlichaampjes met hun omgeving stellig osmotisch evenwicht gemaakt hebben — worden de buisjes in een centrifuge geplaatst en daarin gecentrifugeerd totdat de sedimenten niet meer van volume veranderen. Het ligt nu voor de hand dat de osmotische drukking der te onderzoeken vloeistof zal overeenkomen met die Na Cl-oplossing

1) MASSART, Archives de Biologie **9** 1889, p. 335.

2) HAMBURGER, Centralblatt f. Physiologie, 17 Juni 1893.

3) HAMBURGER, Journal de Physiol. norm. et pathologique 1900 p. 889.

waarin het bloedlichaampjessediment hetzelfde is als in de te onderzoeken vloeistof. Deze keukenzoutsolutie bleek — het zij in het voorbijgaan gezegd bij traanvocht een Na Cl-oplossing van $1.4^0/_0$ te zijn.

Thans nog enkele opmerkingen.

Vooreerst kan men vragen of het bloed dat bij de te onderzoeken vloeistof wordt gevoegd, geen merkbare verandering in de osmotische drukking dier vloeistof teweeg brengt.

Nemen wij aan dat in het gebruikte bloed $60^0/_0$ serum aanwezig was, dan zullen 0.02 cc. bloed dus 0.012 cc. serum bevatten. Bedroeg de hoeveelheid vloeistof $^1/_2$ cc. dan zal de totale hoeveelheid vloeistof $0.012 + 0.5 = 0.512$ cc. bedragen. Had de te onderzoeken vloeistof een osmotische drukking eener $1.2^0/_0$ Na Cl-solutie en het serum die eener $0.9^0/_0$ keukenzout-oplossing, dan zal door de verdunning der vloeistof met het bloedserum een vloeistof ontstaan zijn met een osmotische drukking van $\frac{0.012 \times 0.9 + 0.5 \times 1.2}{0.012 + 0.5} = 1.19^0/_0$ Na Cl.

De vloeistof neemt dus door vermenging met 0.02 cc. bloed $0.01^0/_0$ Na Cl in osmotische drukking af, een verschil, dat zelfs niet met het apparaat van BECKMANN kan ontdekt worden.

Is inplaats $^1/_2$ cc. vloeistof slechts $^1/_4$ cc. gebruikt, dan blijkt volgens een soortgelijke berekening, de osmotische drukking der te onderzoeken vloeistof met een Na Cl-solutie van $0.014^0/_0$ aftenemen, wat overeenkomt met een depressie van nauwelijks $-0.0084°$, een depressieverschil, dat ongeveer op de nauwkeurigheidsgrens der BECKMANN'sche vriespuntbepaling ligt.

Intusschen, al ware het verschil grooter, dan zou dit niet als een bezwaar tegen de methode kunnen aangemerkt worden, aangezien immers ook de Na Cl-oplossingen met dezelfde hoeveelheid bloed vermengd worden.

De tweede opmerking geldt de pipet en de buisjes.

Om zeer nauwkeurig te kunnen afmeten, moet men het lumen van de pipet nauw en dienovereenkomstig het instrumentje lang nemen. Het kolommetje van 0.02 cc. bloed heeft een lengte van 143 mm. Dezelfde opmerking geldt voor de trechtervormige buisjes. Het gecalibreerde capillaire deel heeft een lengte van 57 mm., bij een inhoud van 0.01 cc. en is in 100 gelijke deelen verdeeld, die men met het bloote oog gemakkelijk kan waarnemen en met behulp van een loup in onderdeelen schatten.

Trechtervormige buisjes te nemen van dezelfde lengte, doch met nog geringeren inhoud van het capillaire gedeelte dan 0.01 cc., waardoor

men bepalingen der osmotische drukking van nog veel geringere hoeveelheden vloeistof dan $^1/_4$ cc. zou kunnen verrichten, zou op technische moeilijkheden stuiten, die ik hier niet zal uiteenzetten. Evenmin zal ik hier spreken over bijzondere voorzorgen bij het experimenteeren, die voor het verkrijgen van betrouwbare cijfers noodig zijn. Dit zal elders geschieden.

Om een beeld te geven van de betrouwbaarheid der metingen laat ik hier een tabel volgen, waarin twee reeksen van parallelproeven zijn opgenomen.

Bij 0.25 cc. vloeistof is telkens 0.02 cc. bloed gevoegd.

Zoutoplossingen	Volumina der Sedimenten na de volgende centrifugeertijden.				
	½ uur.	½ uur.	½ uur.	½ uur.	15 min.
Na Cl 0.9 %	74	69	68	68	68
» »	73	69	68	68	68
Na Cl 1.1 %	71	65	64	64	64
» »	68	64	64½	64½	64½
Na Cl 1.2 %	68	65	63	61½	61½
» »	69	65½	63	62	62
Na Cl 1.3 %	67	62	60	59	59
» »	67	62	60	59	59
Na Cl 1.4 %	69	62	58½	57	57
» »	67	62½	58	57½	57½
Na Cl 1.5 %	62	58	55	55	55
» »	64	59	56	56	56
traanvocht	78	63	59½	57	57
hetzelfde traanvocht	76½	64	60	57	57

Men ziet dat de overeenkomst der cijfers (iedere verdeeling stelt $\frac{0.01}{100} = 0.0001$ cc. voor) zeer bevredigend is.

Een derde opmerking geldt de mogelijkheid om met dezelfde vloeistof nog een of meer bepalingen te verrichten ter contrôle van de verkregen uitkomst. Men heeft dan niet anders te doen dan door middel van een fijn uitgetrokken buisje of pipetje de vloeistof, die boven het sediment staat, te verwijderen, in een ander trechtervormig buisje over te brengen, opnieuw te vermengen met 0.02 cc. bloed en op gelijke wijze te centrifugeeren. Hetzelfde doet men gelijktijdig met de vloeistoffen, die in de Na Cl-buisjes zich bevinden.

Wel is waar wijzigt men, door opnieuw 0.02 cc. bloed in de vloeistoffen te brengen weer eenigermate de osmotische drukking dier vloeistoffen, maar dit doet men bij alle vloeistoffen en dus blijft die wijziging zonder invloed op het resultaat, wat niet het geval zou zijn, indien men telkens versche Na Cl-oplossingen nam.

De laatste opmerking heeft betrekking op de bruikbaarheid der methode. Deze is niet zoo algemeen als die der vriespuntdaling. Zij laat in den steek voor gal, omdat daarin stoffen voorkomen die haemolyse veroorzaken; ook is zij onbruikbaar voor urine, omdat deze vloeistof een betrekkelijk aanzienlijke hoeveelheid ureum bevat, die wel een belangrijk aandeel heeft aan de osmotische drukking maar op het volume der bloedlichaampjes geen invloed uitoefent.

Voor tal van andere vloeistoffen, zooals bloedserum, lymph, cerebrospinaalvocht, speeksel, traanvocht enz. is de methode met goed gevolg aan te wenden. En het is daarbij onverschillig of de vloeistoffen gekleurd zijn; immers het komt bij de bepaling slechts op het *volume* aan dat de vloeistof aan de bloedlichaampjes toebedeelt.

Dierkunde. — De Heer HUBRECHT biedt eene mededeeling aan van den Heer Prof. Dr. EUGEN FISCHER, Freiburg i. B.: „*Das Primordialcranium von Tarsius spectrum.*" — (Voorloopige mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer MAX WEBER).

Eine Untersuchung über das Primordialcranium von Tarsius spectrum schien mir besonders interessant, um eine Lücke auszufüllen, die sich bei vergleichenden Studien am Knorpelschädel von Affen und Mensch einerseits und niederen Säugern (Maulwurf) andererseits mir ergeben hatte [1]). Daher war ich hoch erfreut über die gütige und liebenswürdige Freigebigkeit des Herrn Prof. HUBRECHT, der mir aus seiner reichen und kostbaren Embryonensammlung die geeigneten Stadien zu einer solchen Untersuchung zur Verfügung stellte; ich möchte ihm auch an dieser Stelle herzlichst dafür danken.

Folgende Zeilen sollen eine kurze Beschreibung der Form und Ausbildung des Chondrocraniums geben, wie es auf der Höhe seiner Entwicklung sich darstellt; ich lege dabei das Plattenmodell zu

---

1) FISCHER E. Das Primordialcranium von Talpa europaea. Anat. Hefte Bd. 17, 1901 und: zur Entwicklungsgeschichte des Affenschädels. Zeitschr. f. Morph. und Anthrop. Bd. 5, 1903.

Grunde, das ich vom Schädel eines 34 mm. langen Embryo anfertigte (Dessen sonstige Ausbildung zeigt KEIBEL's Normentafel [1]).

Da eine ausführliche schriftliche und bildliche Darstellung an anderer Stelle erfolgen soll, will ich mich hier ganz kurz fassen, auch auf Litteratur und Vergleichungen nicht detaillirt eingehen. Für erstere, ebenso wie für die gebrauchte Nomenklatur und die Bedeutung mancher nur kurz erwähnten Einzelheiten verweise ich auf GAUPP's glänzende vergleichende Entwicklungsgeschichte des Wirbeltierschädels im HERTWIG'schen Handbuch [2]).

Die Basalplatte ist hinten breit und gut ausgebildet; sie umgrenzt von vorn her das Foramen magnum. Das Hypoglossusloch durchbohrt sie. Seitlich steht sie in festem Zusammenhang mit der Ohrkapsel. Dieser Verband wird aber durch das enge und lange, fast spaltförmige Foramen jugulare durchbrochen. Hinter ihm entsteht von der Verbindungsstelle der Basalplatte und Ohrkapsel aus die Knorpelplatte, die nach oben als Parietalplatte, nach hinten und innen als Tectum synoticum auftritt. Dieses Tectum ist eine ganz schmale Spange. Darin gleicht also Tarsius dem jungen Affenfoetus und dem Menschen (vergl. BOLK, Petr. Camp. II) und weicht von anderen Säugern ab, wo eine breite Platte besteht.

Die basale Schädelplatte selbst wird nun weiter nach vorn ganz auffallend schmal, so dass sie hier nur aus einem dünnen, runden Balken besteht. Zugleich trennen diesen lange Spalten von den beiden Ohrkapseln mit deren Vorderende er erst in der Gegend der Sattellehne wieder verschmilzt. Dieser dünne Balken steigt ziemlich steil an, um sich in der Sattellehne mit ihren zwei Processus clinoidei posteriores mächtig zu erheben. Die beiden Spalten endigen hart daneben, ganz eng geworden. Ihr Vorkommen scheint bei Säugern sehr selten zu sein, es sind Lückenbildungen, die mit der Fenestra basicranialis posterior der Reptilien (GAUPP) zu vergleichen sind.

Die Ohrkapseln selbst zeigten keine Besonderheiten, sie sind mässig aufgerichtet, die Fossa subarcuata ist nur angedeutet. Das Foramen acusticum und höher oben das Foramen Nervi facialis markieren die Grenze des vestibularen und cochlearen Teiles; auf ersteren sitzen oben die Parietalplatten auf, sie sind sehr klein und unbedeutend.

---

[1]) HUBRECHT und KEIBEL, Normentafeln zur Entwicklung von Tarsius spectrum und Nycticebus tardigradus. Jena 1906. Tabelle N⁰. 36. Fig. 20 *a—c*.

Herrn Prof. KEIBEL bin ich ausserdem zu grösstem Danke verpflichtet, dass er mich die ihm von Prof. HUBRECHT anvertrauten Tarsiusembryonen als tadellose Schnittserien benützen liess.

[2]) GAUPP. Die Entwicklung des Kopfskelettes. HERTWIG's Handbuch, 1905. Cap. 6. p. 573.

Ein Foramen jugulare spurium durchbort ihre Basis. Nach vorn senden sie einen ganz kurzen Processus marginalis posterior, ganz wie am Affenschädel. An der Aussenseite der Gehörkapsel lagern genau auf gleiche Weise, wie ich es für Maulwurf und Affenembryonen beschrieb, die knorpeligen Stapes, Incus, Malleus, der in den MECKEL'-schen Knorpel übergeht. Der Sphenoidteil zeichnet sich durch seine relativ gewaltige Länge aus. Die Fortsetzung des Schädelbalkens von der Sattelgrube an, wo er sich stark verbreitert hatte, ist ein schmaler hoher Balken, ein richtiges Septum interorbitale (GAUPP), noch ausgedehnter, als ich es beim Affen fand, wenn auch nicht so hoch wie dort. Der Schädel ist also sehr deutlich tropibasisch! Durch dieses lange Septum, das vorn natürlich ins Nasenseptum übergeht, ist die Nasenkapsel weit getrennt von der Gehirnkapsel, sie liegt weit *vor* ihr, ganz wie bei Reptilien. Die relativ grossen Augen des Tarsius sind wohl die Ursache des Bestehenbleibens dieser ausserordentlich primitiven Bildung.

Da wo der beschriebene Knorpelbalken sich zur Hypophysengrube verbreitert, sendet er ziemlich tief basalwärts jederseits einen runden Stiel ab, auf dem die kleine, wie bei Mensch- und Affenfoetus zapfenartige Ala temporalis sitzt. Sie dient noch nicht als Schädelwand, hat noch keine Foramina rotunda und ovalia. Ueber ihr entspringt zweiwurzelig die grosse Ala orbitalis. Zwischen den Wurzeln ist je das Foramen opticum, das rechte und linke einander sehr genähert, so dass nur das erwähnte dünne Septum sie scheidet. Die Orbitalflügel selbst, grosse Platten, sind weder so stark nach oben gebogen, wie bei niedern Säugern (Maulwurf), noch so vollständig plan nach aussen gelegt wie bei Affe und Mensch, sondern zeigen in ihrer Form eine völlige Mittelstellung zwischen diesen Extremen, sie ragen schräg nach aussen oben. Auch dass ihr hinteres Ende sich zu einer förmlichen wenn auch ganz dünnen Taenia marginalis auszieht, die beinahe (es bleibt eine ganz kleine Lücke) die Parietalplatte erreicht, zeigt eine gleiche Zwischenstufe zwischen Primaten und anderen Säugern. Nach vorn verbinden sich die Ala orbitalis nicht wie gewöhnlich mit der Nasenkapsel (z. B. auch beim Schaf fehlt diese Verbindung nach DICKER). Abwärts vom Sphenoidbalken sitzen, isolirt von ihm, die rundlichen Pterygoidknorpel, völlig selbständig.

Vorn geht das Septum interorbitale, wie gesagt in das Nasenseptum über. Die Nasenkapsel gleicht ganz auffällig der der Primaten; keine Spur von der Doppelröhrenform anderer Säuger.

Die beiden Olfactoriuslöcher sind je einheitlich, ohne jede Cribrosabildung.

Dieser Teil der künftigen Nasenwurzel ist relativ breit, was im Hinblick auf den fertigen Schädel besonders auffällt.

Basal is die ganze Nasenkapsel spaltförmig offen, d. h. der Boden (Lamina transversalis post. und ant.) fehlt, auch das eine Eigentümlichkeit von Mensch und z. T. Affe, bei welchen ich allerdings eine Andeutung des Bodens noch vorfand (Semnopithecus). Ueber die erst wenig angelegten Muscheln, den JACOBSON'schen Knorpel, die den Naseneingang umfassenden Alarknorpel ist nichts besonderes zu melden.

Der Meckelsche Knorpel geht gut ausgebildet zur Kinnspitze und vereinigt sich hier continuirlich, ohne Spur einer Naht mit dem anderseitigen. Der REICHERT'sche Knorpel zieht continuirlich zum Zungenbein.

Auf die Deckknochen will ich nicht eingehen; ausser der Oberschuppe des Occipitale bezw. Interparietale sind alle Deckknochen vorhanden; der Annulus tympanicus ist erst ein $^{2}/_{3}$ Ring; Frontale und Parietale steigen noch so wenig hoch, dass oben die grössten Teile nur häutig gedeckt sind.

Wenn wir nun den ganzen Schädel, wie ich ihn eben kurz skizzirte, überblicken, finden wir zwei wichtige Merkmale. Einmal zeigt sich die ausserordentlich nahe Verwandtschaft des werdenden Tarsiusschädels mit demjenigen von Affe und Mensch. Er steht diesen Formen trotz deutlicher spezifischer Besonderheiten entschieden viel näher als den anderen bekannten Säugerschädeln. Von neuem wird dadurch die HUBRECHT'sche Auffassung der Stellung des Tarsius im System als richtig erwiesen. Zugleich wird dadurch eine Untersuchung des Primordialcraniums wirklicher Lemuren nötig und verspricht wichtige Resultate — sie soll demnächst folgen. An zweiter Stelle dann fällt die Reptilähnlichkeit des Schädelbaues auf; wie der Affenschädel, so spricht der Tarsiusschädel in seinem Knorpelstadium sehr vernehmlich dafür, dass Reptil und Säugerschädel einheitlichen Planes, einheitlicher Herkunft sind (vergl. GAUPP's verschiedene Arbeiten). In unserem Falle weisen die Lagerung der Nasenkapsel, das Septum interorbitale, eine Reihe Details in der Anordnung der Foramina, der Knorpelspanzen etc. deutlich darauf hin.

Das Studium jeder einzelnen Form kann so beitragen zur Lösung der Rätsel der Phylogenese.

Freiburg i. B. im October 1905.

Natuurkunde. De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan: „*Over de warmtestraling in een stelsel lichamen van overal gelijke temperatuur*". II.

§ 16. De beschouwingen in mijne laatste mededeeling stellen ons in staat, ons een voorstelling te maken van den stralingstoestand in een willekeurig stelsel lichamen. Wij verdeelen deze in volume-elementen **s**, zoeken voor elk daarvan de hoofdrichtingen en verbeelden ons dat in elk element volgens de hoofdrichtingen de electromotorische krachten met de door (40) en (41) bepaalde amplituden werkzaam zijn, onder dien verstande dat al deze werkingen, wat de phasen betreft, geheel onafhankelijk van elkaar zijn. Daarbij valt nog op te merken:

1°. dat de hoofdrichtingen, evenals de coefficienten α_1, α_2, α_3 van punt tot punt kunnen veranderen,

2°. dat de hoofdrichtingen en de waarden der coefficienten van de frequentie n afhangen, en

3°. dat aan elke frequentie n, of juister gezegd, aan elk frequentie-interval op de gezegde wijze bepaalde electromotorische krachten beantwoorden en dat men zich al deze krachten als tegelijk aanwezig moet voorstellen.

Wij zullen nu aantoonen dat, wanneer de temperatuur overal dezelfde is, aan de voorwaarde voor het stralingsevenwicht voldaan is. Natuurlijk is het voldoende, dit bewijs voor één frequentie-interval $d\,n$ te leveren.

Laat **s** en **s**$'$ twee volume-elementen zijn, h een der hoofdrichtingen in het eerste, h' een der hoofdrichtingen van het tweede, α_h en $\alpha'_{h'}$ de voor die richtingen geldende constanten.

De in **s** in de richting h werkende electromotorische kracht $\mathfrak{E}_{eh}$ zal in **s**$'$ een zekeren stroom $\mathfrak{C}_{h'}$ in de richting h' teweegbrengen, en aan dien stroom beantwoordt een warmteontwikkeling, die volgens (31) per tijdseenheid

$$\frac{1}{2}\,\alpha'_{h'}\,(\mathfrak{C}_{h'})^2\,\mathbf{s}' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

bedraagt. Hierin is $(\mathfrak{C}_{h'})$ de amplitudo van $\mathfrak{C}_{h'}$.

Evenzoo vinden wij

$$\frac{1}{2}\,\alpha_h\,(\mathfrak{C}'_h)^2\,\mathbf{s} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

voor de warmteontwikkeling in het element **s**, beantwoordende aan den stroom $\mathfrak{C}'_h$ die daar in de richting h ontstaat, tengevolge van de electromotorische kracht die in **s**$'$ in de richting h' werkt.

Daar de drie electromotorische krachten in $\mathbf{s}$ elk in $\mathbf{s}'$ stroomen geven volgens de drie hoofdrichtingen, zijn er negen warmteontwikkelingen zooals (43); wij mogen deze bij elkaar optellen, omdat zooals men aan (31) ziet, de totale warmteontwikkeling de som is van drie deelen, elk van een der stroomcomponenten afhangende, terwijl de drie electromotorische krachten in $\mathbf{s}$ onafhankelijk van elkaar zijn. De som der negen bedoelde deelen is de geheele hoeveelheid warmte die $\mathbf{s}'$ door straling van $\mathbf{s}$ ontvangt, en op dezelfde wijze moet men negen grootheden zooals (44) bij elkaar optellen om de warmte te vinden, die omgekeerd $\mathbf{s}'$ door straling aan $\mathbf{s}$ afstaat. Kunnen wij doen zien dat steeds, voor twee willekeurige hoofdrichtingen, de uitdrukkingen (43) en (44) dezelfde waarde hebben, dan is daarmee de gelijkheid der wederkeerige toestraling van de elementen $\mathbf{s}$ en $\mathbf{s}'$ aangetoond.

Laat a_h en $a'_{h'}$ de amplituden der electromotorische krachten zijn, die bij (43) en (44) in het spel zijn. Dan is volgens (40) en (41)

$$a_h = \frac{4\,\pi\,c}{n}\sqrt{\frac{2\,k\,a_h\,dn}{\mathbf{s}}},\quad a'_{h'} = \frac{4\,\pi\,c}{n}\sqrt{\frac{2\,k\,a'_{h'}\,dn}{\mathbf{s}'}} \quad . \; . \; . \quad (45)$$

Blijkens de algemeene stelling van § 7, a zijn nu de amplituden $(\mathfrak{C}_{h'})$ en $(\mathfrak{C}'_h)$ in (43) en (44) evenredig met $a_h\,\mathbf{s}$ en $a'_{h'}\,\mathbf{s}'$. Hieruit volgt met het oog op (45)

$$(\mathfrak{C}_{h'})^2 : (\mathfrak{C}'_h)^2 = a_h^2\,\mathbf{s}^2 : a'^2_{h'}\,\mathbf{s}'^2 = a_h\,\mathbf{s} : a'_{h'}\,\mathbf{s}',$$

waaruit wij onmiddellijk tot de gelijkheid van (43) en (44) besluiten.

Uit de gelijkheid der wederkeerige toestraling van twee elementen volgt nu verder dat in een afgesloten stelsel de toestand stationair is.

Vatten wij, om dit in te zien, één element $\mathbf{s}$ in het oog en duiden wij alle andere elementen door $\mathbf{s}'$ aan. De som w_1 van alle warmtehoeveelheden die $\mathbf{s}$ van de elementen $\mathbf{s}'$ ontvangt, is blijkens het bovenstaande gelijk aan de som w_2 der warmtehoeveelheden die deze laatste van $\mathbf{s}$ krijgen. Maar wanneer het stelsel van de omgeving is afgesloten, zal elke hoeveelheid energie die $\mathbf{s}$ door straling verliest, in een der elementen $\mathbf{s}'$ worden teruggevonden; w_2 is dus ook de warmte die $\mathbf{s}$ in het geheel verliest, en de gelijkheid $w_1 = w_2$ drukt uit dat het element $\mathbf{s}$ evenveel warmte opneemt als afstaat.

§ 17. Wij zullen eindelijk onderstellen dat een zekere ruimte in het beschouwde stelsel met een isotroop homogeen volkomen doorschijnend lichaam L gevuld is en den stralingstoestand onderzoeken, die daarin bestaat als alle lichamen op dezelfde temperatuur worden gehouden. Daartoe laten wij een beschouwing voorafgaan over de straling in het denkbeeldige geval, dat in een punt O van een dergelijk

lichaam, dat wij ons nu tot in het oneindige uitgestrekt denken, een electromotorische of magnetomotorische werking (§ 7) bestaat.

Een volkomen doorschijnend lichaam is hierdoor gekenmerkt dat er geen warmteontwikkeling in plaats heeft; de coefficient α is dus, zooals uit (30) blijkt, 0 en men heeft

$$p = -i\beta, \quad \ldots \ldots \quad (46)$$

terwijl q reëel en positief is. De vergelijking (17) geeft dus

$$v = c\sqrt{\beta q\, n}, \quad \ldots \ldots \quad (47)$$

waarbij wij de wortelgrootheid met het positieve teeken nemen.

Bestaat nu vooreerst in een volume-element S aan het punt O, dat wij tot oorsprong van coördinaten kiezen, de electromotorische kracht $\mathfrak{E}_{ex} = a e^{int}$, en geen magnetomotorische kracht, dan is

$$\mathfrak{A}_x = \frac{a\,S}{4\,\pi\,r}\, e^{in\left(t-\frac{r}{v}\right)},\ \mathfrak{A}_y = 0,\ \mathfrak{A}_z = 0,\ \mathfrak{Q} = 0.$$

Wij zullen de hoeveelheid energie noodig hebben, die nu van O uitstraalt, d. w. z. die door een gesloten oppervlak dat O omringt, naar buiten stroomt. Daarbij kunnen wij dat oppervlak willekeurig kiezen; wij nemen er een bol voor met het middelpunt in O en den oneindig grooten straal r.

Wij mogen ons dan in $\mathfrak{E}$ en $\mathfrak{H}$ tot de termen met de eerste macht van $\frac{1}{r}$ beperken en vinden uit (15) en (16), als wij op (46) en (47) letten, en de reëele deelen nemen

$$\mathfrak{E}_x = \frac{a\,S\,n^2}{4\,\pi\,r\,v^2} \cdot \frac{r^2 - x^2}{r^2} \cos n\left(t - \frac{r}{v}\right),$$

$$\mathfrak{E}_y = -\frac{aSn^2}{4\pi r v^2} \cdot \frac{xy}{r^2} \cos n\left(t - \frac{r}{v}\right) \quad , \quad \mathfrak{E}_z = -\frac{aSn^2}{4\pi r v^2} \cdot \frac{xz}{r^2} \cos n\left(t - \frac{r}{v}\right),$$

$$\mathfrak{H}_x = 0\ ,\ \mathfrak{H}_y = \frac{aSn}{4\pi r\beta c v}\frac{z}{r} \cos n\left(t - \frac{r}{v}\right),\ \mathfrak{H}_z = -\frac{aSn}{4\pi r\beta c v}\frac{y}{r} \cos n\left(t - \frac{r}{v}\right).$$

Hieruit vindt men met behulp van (23) voor de gezochte uitstraling per tijdseenheid

$$\frac{a^2\,S^2\,n^3}{12\,\pi\,\beta\,v^3} \quad \ldots \ldots \quad (48)$$

Voert men dezelfde berekening uit voor het geval dat in de ruimte S een magnetomotorische kracht met de amplitudo a werkt, dan is de uitkomst

$$\frac{a^2\,S^2\,n^4}{12\,\pi\,q\,v^3} \quad \ldots \ldots \quad (49)$$

§ 18. Zij P een willekeurig punt van het in het begin der vorige § genoemde lichaam L, l een willekeurige richting, en zoeken wij de amplitudo $(\mathfrak{C}_l)$ van den electrischen stroom, of liever de tweede macht dier amplitudo, in P teweeggebracht door de straling der ponderabele lichamen, en wel met beperking tot het frequentie-interval dn.

Wij verdeelen daartoe de lichamen in volume-elementen **s**, en duiden voor een dezer elementen aan het punt Q een der hoofdrichtingen door h, de daarop betrekking hebbende constante door α_h en de amplitudo der in die richting werkende electromotorische kracht door a_h aan (verg. (45)).

De amplitudo $(\mathfrak{C}_l)$ door deze laatste in P teweeggebracht is even groot als de amplitudo van den stroom $\mathfrak{C}_h$, die in **s** wordt veroorzaakt door een electromotorische kracht $\mathfrak{E}_{el}$, met de amplitudo $\frac{a_h \mathbf{s}}{S}$ werkende in een volume-element S van het medium L bij P. Wanneer wij dus onder den toestand A de straling verstaan, die zou worden opgewekt door zoodanige electromotorische werking in P in de richting l, dat het product $(\mathfrak{E}_{el})$ S de waarde 1 heeft, dan kunnen wij zeggen dat de zooeven genoemde amplitudo $(\mathfrak{C}_l)$ in P gelijk is aan a_h **s** maal de waarde die $(\mathfrak{C}_h)$ in dien toestand A in **s** zou hebben. Daaruit volgt

$$(\mathfrak{C}_{lP})^2 = a_h^2\, \mathbf{s}^2\, (\overset{\mathrm{A}}{\mathfrak{C}}_{hQ})^2 = \frac{32\,\pi^2\, c^2\, k\, \alpha_h\, \mathbf{s}\, dn\, (\overset{\mathrm{A}}{\mathfrak{C}}_{hQ})^2}{n^2} =$$

$$= \frac{64\,\pi^2\, c^2\, k\, dn}{n^2}\, \overset{\mathrm{A}}{w}_h\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

als w_h^{A} de warmteontwikkeling voorstelt, die bij den toestand A wegens den stroom volgens de hoofdrichting h in het element **s** plaats heeft. Wij verkrijgen uit (50) de totale waarde van $(\mathfrak{C}_{lP})^2$ door optelling, waarbij alle elementen **s**, elk met zijne drie hoofdrichtingen in aanmerking worden genomen. Is nu het stelsel naar buiten afgesloten, dan is $\Sigma\, w_h$ klaarblijkelijk de energie die in den toestand A van P uitstraalt, en wordt dus door (48) bepaald, wanneer men daarin $a\, \mathrm{S} = 1$ stelt. Ten slotte is

$$(\mathfrak{C}_{lP})^2 = \frac{16\,\pi\, k\, c^2\, n\, dn}{3\,\beta\, v^3}.$$

Op dezelfde wijze kan men ook de waarde van $(\mathfrak{H}_{lP})^2$ bepalen, waarbij men zich van de stelling van § 7, b en van de uitkomst (49) moet bedienen. Men vindt dan

$$(\mathfrak{H}_{lP})^2 = \frac{16\,\pi\, k\, c^2\, n^2\, dn}{3\, q\, v^3}.$$

Daar beide uitkomsten onafhankelijk zijn van de plaats van het punt P en van de gekozen richting l, komen wij tot het besluit dat de stralingstoestand in alle punten van het lichaam L dezelfde is en dat alle richtingen der electrische en magnetische trillingen gelijkelijk vertegenwoordigd zijn. Hoe groot daarbij de electrische en de magnetische energie per volume-eenheid zijn, is gemakkelijk aan te geven. Immers, de eerste bedraagt volgens § 4

$$\frac{1}{4} n \beta [(\mathfrak{D}_x)^2 + (\mathfrak{D}_y)^2 + (\mathfrak{D}_z^2],$$

of, daar voor elke richting

$$(\mathfrak{D}_l)^2 = \frac{1}{n^2} (\mathfrak{E}_l)^2$$

is,

$$\frac{4 \pi k c^2 dn}{v^3},$$

en dezelfde waarde verkrijgt men voor de magnetische energie, als men bedenkt dat deze door $\frac{1}{4} q [(\mathfrak{H}_x)^2 + (\mathfrak{H}_y)^2 + (\mathfrak{H}_z)^2]$ wordt gegeven, en dat voor elke richting

$$(\mathfrak{H}_l)^2 = \frac{1}{n^2} (\dot{\mathfrak{H}}_l)_2$$

is.

Dat de magnetische energie gelijk is aan de electrische, en dat het bedrag omgekeerd evenredig is met de derde macht der voortplantingssnelheid v, is sedert lang bekend. Ook stemt de waarde $\frac{8 \pi k dn}{c}$, die wij voor de energie per volume-eenheid vinden, wanneer het medium L de aether is, met de beteekenis der grootheid k overeen.

§ 19. Ten slotte nog een opmerking over de grootte die wij aan de electromotorische krachten in de volume-elementen der ponderabele lichamen moesten toekennen. Dat deze omgekeerd evenredig met den vierkantswortel van $\mathbf{s}$ is, kan ons niet verwonderen, want, voor elk volume-element wordt, daar wij over de volle uitgestrektheid daarvan aan de electromotorische kracht dezelfde phase toekennen, de straling bij gegeven amplitudo dier kracht evenredig met $\mathbf{s}^2$ en de werkelijke straling moet evenredig met $\mathbf{s}$ zijn.

Hoe groot men nu de volume-elementen wil kiezen is blijkens het voorgaande voor de straling op merkbare afstanden onverschillig. Wat echter de straling tusschen nabij elkander gelegen molekulen betreft, deze kan in het geheel niet meer op de hier gevolgde wijze worden behandeld; om dit punt te onderzoeken, zou men moeten trachten, in het werkelijke mechanisme der verschijnselen door te dringen.

Mechanica. — De Heer KORTEWEG doet eene mededeeling over: „HUYGENS' *sympathische uurwerken en verwante verschijnselen, in verband met de principale en de samengestelde slingeringen die zich voordoen wanneer aan een mechanisme met één enkelen vrijheidsgraad twee slingers bevestigd worden*".

Inleiding.

1. Toen in Februari 1665 CHRISTIAAN HUYGENS door een lichte ongesteldheid van eenige dagen zijn kamer houden moest, nam hij waar dat twee kort geleden door hem vervaardigde uurwerken, die één à twee voet van elkander verwijderd opgesteld waren, een zóó volkomen gelijken gang bezaten dat telkens wanneer de eene slinger het verste naar links uitweek de andere op datzelfde oogenblik zijn grootste uitwijking naar rechts vertoonde[1]). Toch bleek het toen de uurwerken van elkander verwijderd werden dat het eene per dag vijf seconden bij het andere vóórliep.

Aanvankelijk schreef HUYGENS de „sympathie" dezer beide uurwerken aan den invloed toe der luchtbeweging door hunne slingers te voorschijn geroepen; maar weldra ontdekte hij de werkelijke oorzaak bestaande in eene geringe bewegelijkheid der beide stoelen over wier ruggen de stokken lagen aan welke de uurwerken bevestigd waren[2]).

---

[1]) „Ce qu'ayant fort admiré quelque temps"; schrijft hij: „j'ay enfin trouvé „que cela arrivoit par une espèce de sympathie: en sorte que faisant battre les „pendules par des coups entremeslez; j'ay trouvé que dans une demieheure de „temps, elles se remettoient tousiours a la consonance, et la gardoient par apres „constamment, aussi longtemps que je les laissois aller. Je les ay ensuite eloignées „l'une de l'autre, en pendant l'une a un bout de la chambre et l'autre à quinze „pieds de là: et alors j'ay vu qu'en un jour il y avoit 5 secondes de difference „et que par consequent leur accord n'estoit venu auparavant, que de quelque „sympathie". *Journal des Sçavans du Lundy 16 Mars 1665. Oeuvres de* CHRISTIAAN HUYGENS, Tome V. p. 244.

[2]) „J'ay ainsi trouvé que la cause de la sympathie .... ne provient pas du „mouvement de l'air mais du petit branslement, du quel estant tout a fait insen- „sible je ne m'estois par apperceu alors. Vous scaurez donc que nos 2 horologes „chacune attachée a un baston de 3 pouces en quarré, et long de 4 pieds estoient „appuiées sur les 2 mesmes chaises, distantes de 3 pieds. Ce qu'estant, et les „chaises estant capables du moindre mouvement, je demonstre que necessairement „les pendules doivent arriver bientost à la consonance et ne s'en departir apres, „et que les coups doivent aller en se rencontrant et non pas paralleles, comme „l'experience desia l'avoit fait veoir. Estant venu a la dite consonance les chaises „ne se meuvent plus mais empeschent seulement les horologes de s'écarter par ce „qu'aussi tost qu'ils tachent a le faire ce petit mouvement les remet comme au- „paravant". Brief aan MORAY van 6 Maart 1665. *Oeuvres*, T. V. p. 256. Vergelijk

2. Hoewel HUYGENS' waarnemingen gepubliceerd werden in het *Journal des Sçavans* van 1665 en bovendien vermeld zijn in het „Horologium oscillatorium" schijnen zij vergeten te zijn geweest toen in 1739 door JOHN ELLICOTT verwante verschijnselen ontdekt werden [1]). Wat hij aanvankelijk waarnam was dit: dat van

ook het *Journal des Sçavans du Lundy 23 Mars 1665, Oeuvres* T. V. p. 301, note (4), alwaar HUYGENS zijne eerste verklaring intrekt om er de juiste voor in de plaats te stellen, en evenzoo zijn „*Horologium Orscillatorium*" waar zijne waarnemingen en hunne verklaring op een der laatste bladzijden van het „*Pars prima*" worden uiteengezet.

Een nog eenigszins meer gedetailleerd verslag van die waarnemingen wordt overigens gevonden in een zijner manuscripten. Daaraan ontleenen wij de nevensgaande figuren en de navolgende verklaring die HUYGENS van het verschijnsel meende te kunnen geven: „Utrique „horologio pro fulcro erant sedes duae quarum „exiguus ac plane invisibilis motus pendulorum „agitatione exitatus sympathiae praedictae causa „fuit, coegitque illa ut adversis ictibus semper „consonarent. Unumquodque enim pendulum tunc „cum per cathetum transit maxima vi fulcra „secum trahit, unde si pendulum *B* sit in *BD* „catheto cum *A* tantum est in *AC*, moveatur „autem *B* sinistram versus et *A* dextram versus, „punctum suspensionis *A* sinistram versus impellitur, unde acceleratur vibratio penduli *A*. Et „rursus *B* transiit ad *BE* quando *A* est in catheto „*AF*, unde tunc dextrorsum impellitur suspensio *B*, ideoque retardatur vibratio „penduli *B*. Rursus *B* pervenit ad cathetum *BD* quando *A* est in *AG*, unde „dextrorsum trahitur suspensio *A*, ideoque acceleratur vibratio penduli *A*. Rursus „*B* est in *BK*, quando *A* rediit ad cathetum *AF*, unde sinistrorsum trahitur suspensio *B*, ac proinde retardatur vibratio penduli *B*. Atque ita cum retardetur „semper vibratio penduli *B*, acceleretur autem *A*, necesse est ut brevi adversis ictibus „consonent, hoc est ut simul ferantur *A* dextrorsum et *B* sinistrorsum, et contra. „Neque tunc ab ea consonantio recedere possunt quia continuo eadem de causa „eodum rediguntur. Et tunc quidem absque ullo fere motu manere fulcro mani„festum est, sed si turbari vel minimum incipiat concordia, tunc minimo motu ful„crorum restituitur, qui quidem motus sensibus percipi nequit, ideoque errori „causam dedisse mirandum non est".

Fig. Ia

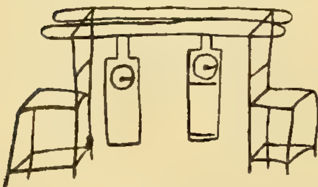
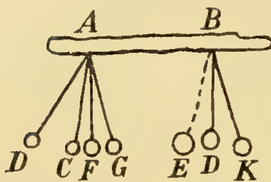


Fig. Ib



Wij geven deze verklaring voor 't geen ze waard is. HUYGENS, die ze nimmer gepubliceerd heeft, zal er zelve, althans later, wel niet geheel door bevredigd zijn geweest. Inderdaad is het de wrijving alleen die ten slotte veroorzaken kan dat van de drie mogelijke principale slingeringen er slechts éene enkele overblijft. Iedere verklaring waarbij de wrijving geene rol speelt mag derhalve *a priori* als onvoldoende worden beschouwd.

1) *Phil. Trans.* Vol. 51, p. 126—128: "An Account of the Influence which two "Pendulum Clocks were observed to have upon each other," p. 128—135: "Further Observations and Experiments concerning the two Clocks above mentioned."

twee uurwerken, N°. 1 en N°. 2, zoodanig geplaatst dat zij met hunne achterkanten tegen dezelfde staaf rustten [1]) het éene, en wel steeds N°. 2, de beweging van het andere overnam zoodat na eenigen tijd N°. 1 tot stilstand kwam, zelfs indien in den aanvang N°. 2 in rust was en uitsluitend N°. 1 in beweging werd gebracht. Later bevond hij dat de onderlinge invloed zeer werd versterkt door de wanden der beide klokken door een houten stok te verbinden [2]). Ook wist hij te bewerken, door aan hunne slingers de grootst mogelijke beweging te geven, dat de klokken *beide* doorliepen, waarbij zij afwisselend een deel der beweging van elkander overnamen volgens eene periode die langer werd naarmate de uurwerken, wanneer zij buiten verband met elkander opgesteld werden, een gelijker gang hadden [3]). Daarbij nam hij tevens waar dat beiden, nadat zij weder op de beschreven wijze in verband met elkander gebracht waren, een volkomen gelijken gang aannamen gelegen tusschen degenen welke zij ieder afzonderlijk bezaten.

3. Na dien tijd zijn verschillende mechanismen waarbij dergelijke sympathieverschijnselen optreden kunnen, theoretisch en experimenteel onderzocht geworden; zóó door EULER [4]) het geval van twee weeg-

---

[1]) "The two Clocks were in separate Cases, and ... the Backs of them rested "against the same Rail."

[2]) "I put Wedges under the Bottoms of both the Cases, to prevent their bearing "against the Rail; and stuck a Piece of Wood between them, just tight enough "to support its own Weight."

[3]) "Finding them to act thus *mutually* and *alternately* upon each other, I set "them both a going a second time, and made the Pendulums describe as large "Arches as the Cases would permit. During this Experiment, as in the former, I "sometimes found the one, and at other times the contrary Pendulum to make the "largest Vibrations. But as they had so large a Quantity of Motion given them "at first, neither of them lost so much during the period it was acted upon by "the other as to have its Work stopped, but both continued going for several "Days without varying one Second from each other" ... "Upon altering the Lengths "of the Pendulums, I found the Period in which their Motions increased and "decreased, by their mutual Action upon each other, was changed; and would be "prolonged as the Pendulums came nearer to an Equality, which from the Nature "of the Action it was reasonable to expect it would." Wij zullen later zien dat er vermoedelijk eene onjuistheid was in deze waarnemingen. De bij voortduring plaats vindende energie-overdrachten en de volkomen gelijke gang der uurwerken zijn zaken die o. i. elkander uitsluiten.

[4]) *Novi commentarii Ac. Sc. Imp. Petropolitanae*, T. 19, 1774, p. 325—339. Terecht is door ROUTH, *Dynamics of a system of rigid bodies, Advanced part, Chapt.* II, Art. 94, die aldaar de juiste oplossing geeft, gewezen op eene fout in EULER's oplossing en evenzeer in die geteekend D. G. S. welke voorkomt in *The Cambridge math. Journ.* van Mei 1840, Vol. 2, p. 120—128. Ook is EULER's behandeling

schalen waarvan Daniel Bernoulli [1]) had waargenomen dat zij beurtelings elkanders slingeringen overnamen; door Savart [2]) en Résal [3]) dat van twee slingers bevestigd aan de horizontale armen van een ┬-vormige elastische veer; door W. Dumas [4]) dat van een secundeslinger met verschuifbare horizontale dwarsstaven waaraan andere slingers gehangen werden; door Lucien de la Rive [5]) en Everett [6]) dat van twee slingers verbonden door een elastisch koord; terwijl eindelijk Cellérier, Furtwängler en anderen de theorie ontwikkelden van de beweging van twee slingers van nagenoeg gelijke slingerlengte, opgesteld op een gemeenschappelijk elastisch statief, ten einde op die wijze, langs experimenteelen weg, den invloed te bepalen en in rekening te brengen die de kleine bewegingen van zulk een statief op den slingerduur uitoefenen [7]).

Zooals men echter ziet hebben de nieuwere onderzoekingen, met uitzondering van den arbeid van W. Dumas, bij wien de verschijnselen der sympathie niet opzettelijk ter sprake komen, alle betrekking op mechanismen bij welke de elasticiteit eene rol medespeelt; terwijl het mij voorkomt dat dit bij de waarnemingen van Huygens en Ellicott niet, of slechts in ondergeschikte mate, het geval is geweest.

Het scheen derhalve de moeite waard de zaak ook eens van de andere zijde aan te vatten en het gedrag te bestudeeren van een zeer algemeen gekozen mechanisme [8]) met één graad van vrijheid,

---

van het verschijnsel der energieoverdracht gebrekkig daar hij den nadruk niet legt op de noodzakelijkheid van het optreden van twee nagenoeg gelijke perioden, *in casu* van de aanwezigheid van een wortel in zijne vierkantsvergelijking bijna gelijk aan de slingerlengte der enkelvoudige slingers door welke hij de schalen vervangt.

1) *l. c.* vorige noot, p. 281.

2) *L'Institut*, 1e Section, 7e Année, 1839, p. 462—464. Experimenteel.

3) *Compt. Rend.* T. 76, 1873, p. 75—76; *Ann. Ec. Norm.* (2), II, p. 455—460. Theoretisch.

4) „Ueber Schwingungen verbundener Pendel", *Festschrift zur dritten Säcularfeier des Berlinischen Gymnasiums zum grauen Kloster.* Berlin, Weidmann'sche Buchhandlung. 1874. De onderzoekingen zelve dateeren volgens dit geschrift van 1867. Theoretisch en experimenteel.

5) *Compt. Rend.* T. 118, 1894, p. 401—404; 522—525; *Journ. de phys.* (3), III, p. 537—565. Experimenteel en theoretisch.

6) *Phil. Mag.* Vol 46, 1898, p. 236—238. Theoretisch.

7) Zie daaromtrent de *Encyclopädie der mathematischen Wiessenschaften*, Leipzig, Teubner, Band IV, I_{II}, Heft. 1, § 7, p. 20—22.

8) Wij nemen omtrent dit mechanisme geene andere beperking aan dan dat de bewegingen van elk zijner massapunten, evenals die der beide slingers, in onderling evenwijdige verticale vlakken plaats vinden, m. a. w. wij bepalen ons tot een vraagstuk in twee dimensies.

voorzien van twee daaraan bevestigde samengestelde slingers; daarbij in het bijzonder lettende op het geval dat beide slingers nagenoeg gelijken slingertijd bezitten; terwijl tevens bij de toepassing op de sympathieverschijnselen van uurwerken ook op den invloed der drijfwerken zal moeten worden achtgegeven.

Opmerking verdient het overigens dat de zoo verkregen uitkomsten toepasselijk zullen blijven ook op het geval dat de verbinding tusschen beide slingers door een elastisch mechanisme geschiedt, telkens wanneer, praktisch gesproken, van de oneindig vele bewegingswijzen waarvoor een zoodanig mechanisme vatbaar is, slechts ééne enkele in werking treedt. Aan deze bewegingswijze zal dan een bepaalden slingertijd eigen zijn die in de uitkomsten denzelfden rol zal spelen alsof zij aan een mechanisme met één graad van vrijheid toebehoorde.

Opstelling der hoofdvergelijkingen.

4. Laat ζ voor een willekeurig punt van het mechanisme met één graad van vrijheid, dat wij voortaan het freem zullen noemen, de lineaire verplaatsing uit den aan freem en slingers gemeenschappelijken evenwichtsstand aanduiden; $\zeta^{(m)}$ hare, voor kleine slingeringen aan beide zijden gelijk te onderstellen, maximale waarde bij eene bepaalde slingering; ζ_1 en ζ_2 hare waarden voor de ophangpunten O_1 en O_2 der slingers; M de massa van het freem; m_1 en m_2 die der slingers; a_1 en a_2 de gyratiestralen der slingers om hunne ophangpunten; φ_1 en φ_2 hunne afwijkingshoeken van den vertikalen evenwichtsstand; x_1, y_1; x_2, y_2 de horizontale en verticale coördinaten van O_1 en O_2, h de verticale coördinaat van het zwaartepunt van het freem; al deze verticale coördinaten daarbij tegen de richting der zwaartekracht in gerekend.

Wij beginnen dan met voor het freem eene geschikte algemeene coördinaat u in te voeren en kiezen daartoe de grootheid bepaald door de betrekking:

$$Mu^2 = \int \zeta^2 \, dm \,; \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

alwaar de integratie over alle bewegelijke deelen van het freem moet worden uitgestrekt; welke grootheid derhalve de middelbare verplaatsing der massadeelen van het freem zou kunnen genoemd worden.

Voor kleine slingeringen van het freem mag dan gesteld worden: $u = nu^{(m)}$, $\zeta = n\zeta^{(m)}$ alwaar n een functie is van den tijd, echter voor alle punten van het freem dezelfde.

Men heeft dus voor zulke slingeringen:

$$M\dot{u}^2 = M(n\dot{u}^{(m)})^2 = \int (n\dot{\zeta}^{(m)})^2 \, dm = \int \dot{\zeta}^2 \, dm\,;$$

zoodat $\frac{1}{2}M\dot{u}^2$ de levende kracht van het freem blijkt voor te stellen.

Voor de levende kracht van den eersten slinger vindt men, als k_1 den afstand tusschen ophangpunt O_1 en zwaartepunt aanwijst en φ_1 zoodanig gerekend wordt (evenals φ_2) dat een positieve waarde van φ_1 de horizontale coördinaat van het zwaartepunt vergroot:

$$\tfrac{1}{2}\,[m_1\,\dot{\zeta}_1^{\,2} + 2\,m_1\,k_1\,\dot{x}_1\,\dot{\varphi}_1 + m_1\,a_1^{\,2}\,\dot{\varphi}_1^{\,2}] =$$

$$= \tfrac{1}{2}\,m_1\left[\left(\frac{d\zeta_1}{du}\right)^2 \dot{u}^2 + 2\,k_1\,\dot{\varphi}_1\,\frac{dx_1}{du}\,\dot{u} + a_1^{\,2}\,\dot{\varphi}_1^{\,2}\right];$$

derhalve voor de totale levende kracht van het geheele systeem:

$$T = \tfrac{1}{2}\left[M + m_1\left(\frac{d\zeta_1}{du}\right)^2 + m_2\left(\frac{d\zeta_2}{du}\right)^2\right]\dot{u}^2 + \tfrac{1}{2}\,m_1\,a_1^{\,2}\,\dot{\varphi}_1^{\,2} + \tfrac{1}{2}\,m_2\,a_2^{\,2}\,\dot{\varphi}_2^{\,2} +$$

$$+ m_1\,k_1\,\frac{dx_1}{du}\,\dot{u}\,\dot{\varphi}_1 + m_2\,k_2\,\frac{dx_2}{du}\,\dot{u}\,\dot{\varphi}_2\,; \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

en voorts voor de potentieele energie [1])

$$V = \tfrac{1}{2}\,g\left[M\frac{d^2h}{du^2} + m_1\,\frac{d^2y_1}{du^2} + m_2\,\frac{d^2y_2}{du^2}\right]u^2 + \tfrac{1}{2}\,m_1\,g\,k_1\,\varphi_1^{\,2} + \tfrac{1}{2}\,m_2\,g\,k_2\,\varphi_2^{\,2}\,. \quad (3)$$

5. Ter verdere vereenvoudiging voeren wij in de nieuwe veranderlijke u', bepaald door:

$$M'\,\dot{u}'^2 = \left[M + m_1\left(\frac{d\zeta_1}{du}\right)^2 + m_2\left(\frac{d\zeta_2}{du}\right)^2\right]\dot{u}^2 = M\dot{u}^2 + m_1\,\dot{\zeta}_1^{\,2} + m_2\,\dot{\zeta}_2^{\,2}\,; \quad (4)$$

alwaar

$$M' = M + m_1 + m_2\,, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

de totale massa van het geheele systeem voorstelt; welke veranderlijke u' evenredig is met u, dewijl immers bij kleine slingeringen $\frac{d\zeta_1}{du}$ en $\frac{d\zeta_2}{du}$, evenals trouwens alle in de formule voorkomende afgeleiden, als constant mogen worden beschouwd.

---

[1]) Immers bedraagt die potentieele energie $Mh + m_1y_1 + m_2y_2 - m_1k_1\cos\varphi_1 - m_2k_2\cos\varphi_2$ + eene constante. Door ontwikkeling naar u, bedenkend dat wegens het evenwicht $M\frac{dh}{du} + m_1\frac{dy_1}{du} + m_2\frac{dy_2}{du} = 0$ is, en bij geschikte keuze der constante, leidt men daaruit gemakkelijk (3) af.

Uit die evenredigheid volgt dan gemakkelijk:

$$M'\dot{u}'^2 = \left[M + m_1\left(\frac{d\zeta_1}{du}\right)^2 + m_2\left(\frac{d\zeta_2}{du}\right)^2\right]\dot{u}^2 = M\dot{u}^2 + m_1\dot{\zeta}_1^{\,2} + m_2\dot{\zeta}_2^{\,2} \quad . \ (6)$$

waaruit blijkt dat $\frac{1}{2} M'\dot{u}'^2$ voorstelt de levende kracht van wat wij zullen noemen het *gereduceerde systeem*, welk systeem bestaat uit het freem en uit de massa's der slingers overgebracht elk naar het overeenkomstige ophangpunt O_1 of O_2.

Voeren wij nu evenzeer in de verticale coordinaat h' van het zwaartepunt van het gereduceerde systeem, zoodat $M'h' = Mh + m_1 y_1 + m_2 y_2$, dan gaat de eerste term van (3) over in: $\frac{1}{2} g M' \frac{d^2h'}{du^2} u^2$, waarvoor echter, wegens de onderlinge evenredigheid van u en u', mag geschreven worden: $\frac{1}{2} g M' \frac{d^2h'}{du'^2} u'^2$.

Voor het *gereduceerde stelsel* geldt derhalve: $T' = \frac{1}{2} M' \dot{u}'^2$; $V' = \frac{1}{2} g M' \frac{d^2h'}{du'^2} u'^2$; maakt men nu voor dit stelsel de bewegingsvergelijkingen op en voert men daarbij in de lengte l' van den enkelvoudigen slinger die synchroon is met dit stelsel [1]) dan vindt men gemakkelijk:

$$\frac{d^2h'}{du'^2} = (l')^{-1} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (7)$$

Ten slotte mag dus voor (2) en (3) geschreven worden:

$$T = \tfrac{1}{2} M'\dot{u}'^2 + \tfrac{1}{2} m_1 a_1^{\,2}\dot{\varphi}_1^{\,2} + \tfrac{1}{2} m_2 a_2^{\,2}\dot{\varphi}_2^{\,2} + m_1 k_1 \frac{dx_1}{du'}\dot{u}'\dot{\varphi}_1 + m_2 k_2 \frac{dx_2}{du'}\dot{u}'\dot{\varphi}_2; \ . \ (8)$$

$$V = \tfrac{1}{2} g M' (l')^{-1} u'^2 + \tfrac{1}{2} m_1 g k_1 \varphi_1^{\,2} + \tfrac{1}{2} m_2 g k_2 \varphi_2^{\,2} \quad . \ . \ . \ (9)$$

Toepassing der vergelijkingen van LAGRANGE, en substitutie der uitdrukkingen:

$$u' = u'^{(m)} \sin\sqrt{\frac{g}{\lambda}}\, t; \ \ \varphi_1 = \varkappa_1 \sin\sqrt{\frac{g}{\lambda}}\, t; \ \ \varphi_2 = \varkappa_2 \sin\sqrt{\frac{g}{\lambda}}\, t \ . \quad . \ (10)$$

voert vervolgens gemakkelijk tot de vergelijkingen:

---

[1]) Mocht het gereduceerde stelsel in onverschillig evenwicht zijn, zooals bij de waarnemingen van ELLICOTT waarschijnlijk het geval was, dan wordt l' oneindig groot: ware het in labiel evenwicht dan komt dit overeen met eene negatieve waarde van l'. Op deze gevallen komen wij in de noten terug. In den tekst zullen wij steeds l' als positief, derhalve het gereduceerde stelsel als stabiel beschouwen.

$$M'(l'-\lambda)\,u'^{(m)} + m_1 k_1 l' \frac{dx_1}{du'} \varkappa_1 + m_2 k_2 l' \frac{dx_2}{du'} \varkappa_2 = 0\,; \quad . \quad . \quad (11)$$

$$\frac{dx_1}{du'} u'^{(m)} + \left(\frac{a_1^2}{k_1} - \lambda\right) \varkappa_1 = 0\,; \quad . \quad . \quad (12)$$

$$\frac{dx_2}{du'} u'^{(m)} + \left(\frac{a_2^2}{k_2} - \lambda\right) \varkappa_2 = 0. \quad . \quad . \quad (13)$$

alwaar $\varkappa_1$ en $\varkappa_2$ de maximale uitwijkingen der slingers en λ de slingerlengte synchroon met één der principale slingeringen aanwijst.

6. Ten einde deze vergelijkingen nog eenvoudiger voor te stellen voeren wij in de eerste plaats in de slingerlengten $l_1 = \frac{a_1^2}{k_1}$ en $l_2 = \frac{a_2^2}{k_2}$ der beide aangehangen slingers, in de tweede plaats de maximale afwijkingen in horizontale richting hunner ophangpunten:

$$\xi_1^{(m)} = \frac{dx_1}{du'_1} u'^{(m)} \text{ en } \xi_2^{(m)} = \frac{dx_2}{du'_2} u'^{(m)}.$$

Men vindt dan gemakkelijk het volgende stel vergelijkingen, 't welk aequivalent is aan de vergelijkingen (11), (12) en (13), namelijk:

$$F(\lambda) = (l'-\lambda)(l_1-\lambda)(l_2-\lambda) - c_1^2\, l'\, l_1\,(l_2-\lambda) - c_2^2\, l'\, l_2\,(l_1-\lambda) = 0\,; \quad (14)$$

$$\varkappa_1 = \frac{\xi_1^{(m)}}{\lambda - l_1} \quad ; \quad \varkappa_2 = \frac{\xi_2^{(m)}}{\lambda - l_2} \quad ; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

alwaar:

$$c_1^2 = \frac{m_1}{M'} \cdot \frac{k_1}{l_1} \cdot \frac{(\xi_1^{(m)})^2}{(u'^{(m)})^2} \quad ; \quad c_2^2 = \frac{m_2}{M'} \cdot \frac{k_2}{l_2} \cdot \frac{(\xi_2^{(m)})^2}{(u'^{(m)})^2} \quad . \quad . \quad (16)$$

Men zal daarbij opmerken dat c_1 en c_2 getallencoëfficienten zijn waarvan de eerste alleen van den eersten slinger en zijne wijze van ophanging, de tweede van den tweeden slinger afhankelijk is.

Lettende op de beteekenis van u' en ξ_1 en opmerkende dat bijv.: $\xi_1^{(m)} : u'^{(m)} = \xi_1 : u'$ is wegens de ondersteld kleinheid der slingeringen, kan men voor het bovenstaande ook schrijven, na eenige herleiding:

$$c_1^2 = \frac{m_1 \xi_1^2}{m_1 \zeta_1^2 + m_2 \zeta_2^2 + \int \zeta^2\, dm} \cdot \frac{k_1}{l_1}\,; \quad c_2^2 = \frac{m_2 \xi_2^2}{m_1 \zeta_1^2 + m_2 \zeta_2^2 + \int \zeta^2\, dm} \cdot \frac{k_2}{l_2} \quad (17)$$

geldende op elk willekeurig oogenblik der slingering, waarbij ξ de horizontale, ζ de lineaire afwijking uit den evenwichtsstand van een willekeurig punt van het freem aanwijst en de indices op de ophangpunten O_1 en O_2 betrekking hebben, terwijl de integraties over het geheele freem moeten worden uitgestrekt.

Merken wij ten slotte op dat de verhoudingen tusschen iedere ξ en iedere ζ dezelfde is als die van hunne fluctiës, dan kunnen wij de beteekenis van c_1^2 en c_2^2 ook als volgt in woorden brengen:

c_1^2 is gelijk aan de gedurende de beweging standvastig blijvende verhouding tusschen de levende kracht der horizontale beweging van het ophangpunt O_1, wanneer daarin de massa van den eersten slinger geconcentreerd wordt, éénerzijds, en andererzijds de totale levende kracht van het gereduceerde stelsel, vermenigvuldigd met den afstand tusschen ophang- en zwaartepunt van dien slinger en gedeeld door zijne slingerlengte; en desgelijks c_2^2.

Discussie van het algemeene geval.

7. Overgaande tot de discussie van vergelijking (14) merken wij op dat in de onderstelling $l_1 > l_2$: $F(+\infty)$ neg.; $F(l_1)$ pos.; $F(l_2)$ neg.; $F(o) = l' l_1 l_2 (1 - c_1^2 - c_2^2)$, en derhalve lettende op (17), alwaar $k_1 : l_1$ en $k_2 : l_2 < 1$, steeds positief is.

Er zijn derhalve drie principale slingeringen. De langzaamste, die wij de *langzame principale* noemen zullen, bezit eene synchrone slingerlengte die grooter is dan de grootste slingerlengte der beide aangehangen slingers; van de *middelste principale* ligt de slingerlengte tusschen die dezer beide slingers; van de *snelle principale* is zij korter dan de kortste der beide [1]). Voorts kan worden opgemerkt dat wanneer $l' > l_1 > l_2$ de slingerlengte der langzame principale grooter is dan l' en dat voor $l_1 > l_2 > l'$, de snelle principale eene kleinere slingerlengte bezit dan l'.

De hier volgende graphische voorstelling geeft deze uitkomsten [2]) voor het praktisch belangrijkste geval $l' > l_1 > l_2$.

---

[1]) Dit is zoo voor l' positief en daaruit blijkt dat wanneer het gereduceerde stelsel stabiel is, dit evenzeer het geval moet zijn bij het oorspronkelijke stelsel met de beide aangehangen slingers. Is l' oneindig groot, derhalve het gereduceerde stelsel bij eerste benadering in onverschillig evenwicht, dan is de langzame principale verdwenen of liever overgegaan in eene bij benadering eenparige beweging van het gansche stelsel, die natuurlijk door de wrijving spoedig zoude worden uitgedoofd. De beide andere principalen blijven bestaan en hunne slingerlengten worden gevonden uit de vierkantsvergelijking: $(l_1 - \lambda)(l_2 - \lambda) - c_1^2 l_1 (l_2 - \lambda) - c_2^2 l_2 (l_1 - \lambda) = 0$.

Voor l' negatief wordt ook $F(0)$ negatief, maar $F(-\infty)$ positief, dus is alsdan steeds een der principale slingerlengten negatief. Hieruit volgt dat wanneer het gereduceerde stelsel labiel is, dit ook zoo is voor het oorspronkelijke.

[2]) Natuurlijk zijn deze uitkomsten in volledige overeenstemming met en ten deele afleidbaar uit het welbekende theorema volgens hetwelk bij het wegnemen, door het aanbrengen van verbindingen, van één of meer graden van vrijheid de nieuwe perioden tusschen de vroegere moeten gelegen zijn. Om dit te doen zien kan men

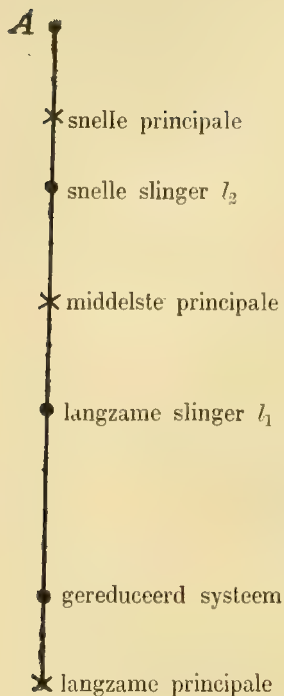


Fig. 2.

8. Wat nu voorts de wijze van slingeren der beide aangehangen slingers betreft zullen wij deze de *antiparallele* noemen wanneer de gelijktijdige verste uitwijkingen, zooals bij de waarnemingen van HUYGENS, naar verschillende zijden uitvallen; in het tegenovergestelde geval de *parallele*.

Het blijkt dan uit (15) gemakkelijk dat de volgende drie mogelijke combinaties steeds alle drie op zullen treden, namelijk: bij één der drie principale slingeringen is de slingerwijze der slingers de antiparallele, bij de beide andere de parallele maar zoodanig dat bij een bepaalde grootste uitwijking der slingers in gegeven zin, het freem voor elk dezer beide andere principale slingeringen een tegenovergestelden uitersten stand aanneemt[2]).

Hebben dus bijv. $\xi_1^{(m)}$ en $\xi_2^{(m)}$ gelijke teekens, zooals bij het mechanisme door HUYGENS gebruikt (zie fig. I*a*) stellig het geval was, en evenzoo bij dat van ELLICOTT, dan behoort de antiparallele slingerwijze, door HUYGENS waargenomen, bij de middelste principale.

9. Wat nu de toepassing op het gedrag van twee op de beschreven wijze verbonden uurwerken betreft, nemen wij eerst aan dat l_1 en l_2 zeer van elkander verschillend zijn en c_1 en c_2 geen van beide klein. In dat geval blijkt uit de van nul zeer verschillende waarden

1e het freem vastzetten, 2e twee verbindingen op zoodanige wijze aanbrengen dat de slingers bij beweging van het freem genoodzaakt worden eene translatie in verticale richting uit te voeren. In dit laatste geval is het gemakkelijk in te zien dat de slingertijd van het gereduceerde stelsel op moet treden.

In hoofdzaak zijn overigens deze zelfde uitkomsten, op licht te gissen wijze uitgebreid voor meerdere aangehangen slingers, terug te vinden in het werkje van W. DUMAS, aangehaald in noot 4 pag. 416, hetwelk mij eerst na voltooiing mijner onderzoekingen in handen kwam. Ook door hem wordt de slingerlengte van het gereduceerde stelsel ingevoerd. Echter is bij hem, zooals wij zagen, het mechanisme van één graad van vrijheid, waaraan de slingers opgehangen zijn, niet zoo algemeen gekozen als het onze.

[2]) Bij DUMAS heet het „dass, wenn .... die Aufhängepunkte der Nebenpendel „tiefer als die Drehungsaxe des Hauptpendels liegen, alle Nebenpendel von kürzerer „als der zu erziehenden [principalen] Schwingungsdauer in gleichen Sinne mit dem „Hauptpendel Schwingen müssen, alle anderen im entgegengesetzen Sinne". Ook dit volgt onmiddellijk uit de formules (15), die trouwens, in 't wezen der zaak, met die van DUMAS overeenstemmen.

van $F(l_1)$ en $F(l_2)$ dat geen der principale slingerlengten met l_1 of l_2 nagenoeg overeenstemt; dan volgt echter uit (15) dat de slingeringen van het freem van dezelfde orde zijn als die der slingers bij elke mogelijke slingerwijze.

Nu is het zeker zeer wel mogelijk dat ook dan, onder gunstige omstandigheden, met voldoend krachtige drijfwerken, en wanneer maatregelen genomen worden om de wrijvingen in het freem voldoende te verkleinen, de eenmaal aan den gang gezette principale slingeringen of bepaalde combinaties er van, zouden kunnen blijven bestaan, onderhouden door de werking van één of van beide drijfwerken. Echter zoude in zulk een geval het gedrag der beide uurwerken dan toch zéér verschillen van 't geen omtrent de verschijnselen der sympathie waargenomen is; en bij de meer waarschijnlijke onderstelling dat de drijfwerken niet in staat zullen zijn eene belangrijke beweging van het freem te onderhouden, welke beweging een groot deel der energie zoude absorbeeren, zullen na een zeker verloop van tijd gelijkelijk ieder der principale slingeringen en elke combinatie er van tot stilstand moeten komen.

Wij laten derhalve dit algemeene geval verder rusten en gaan over tot de bespreking van drie bijzondere gevallen welke voor de beschouwing der verschijnselen der sympathie belangrijker zijn, nam. A het geval dat l_1 en l_2 tamelijk veel verschillen, c_1 en c_2 echter kleine getallen zijn, B dat waarbij l_1 en l_2 weinig verschillen, maar c_1 en c_2 niet klein zijn, C dat waarbij l_1 en l_2 weinig verschillen en tevens c_1 en c_2 beide zeer klein zijn. Bij al deze onderzoekingen zullen wij $l' > l_1 > l_2$ en l' aanzienlijk van l_1 en l_2 verschillende onderstellen. De behandeling van andere bijzondere gevallen, bijv. c_1 wel klein maar c_2 niet, zal dan, zoo zich een zoodanig mechanisme mocht voordoen, geene moeilijkheden meer kunnen opleveren [1]).

A. *Discussie van het geval dat l_1 en l_2 vrij veel verschillen maar c_1 en c_2 klein zijn* [2]).

In dit geval zijn $F(l')$, $F(l_1)$ en $F(l_2)$ alle drie zeer klein waaruit

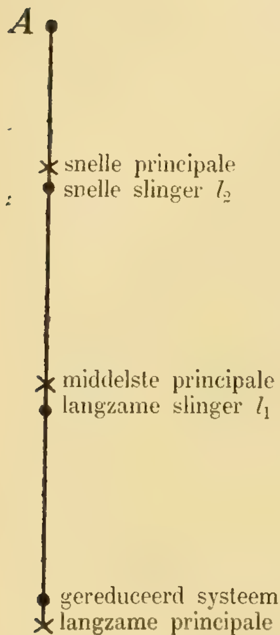
---

[1]) Ook het geval $l' = \infty$ onderscheidt zich, wat de uitkomsten betreft, in niets anders van de hier behandelde gevallen dan door het verdwijnen der langzame principale.

[2]) De kleinheid van elk dezer coëfficienten kan blijkens (16) aan drie verschillende oorzaken te danken zijn, nam. 1e aan de kleinheid van $k_1 : l_1$ wat bij uurwerken niet licht voorkomen zal, 2e dááraan dat de massa's der slingers klein zijn ten opzichte van die van het freem, 3e dááraan dat die slingers bevestigd zijn aan punten van het freem wier horizontale beweging eene geringe is vergeleken met die van andere punten van dat freem. Merkwaardig genoeg is dit verschil van oorzaak bijna niet van invloed op de nu volgende beschouwingen, dus op de verschijnselen die zich zullen voordoen.

blijkt dat de drie wortels van vergelijking (14) elk dicht naar één dezer drie waarden toegeschoven zijn; zoodat de graphische voorstelling van Fig. 2 er nu uitziet zooals in Fig. 3 is aangegeven.

Fig. 3.



Daaruit volgt dan verder, blijkens (15), dat voor de snelle principale de slingeringen van den snellen slinger veel wijder zijn dan van den langzamen [1]) en dat dit bij de middelste principale juist omgekeerd het geval is. Voor de langzame principale zijn de slingeringen van beide slingers òf van dezelfde orde als die van het freem òf nog geringer; dit laatste wanneer de derde der in noot 2 van pag. 423 genoemde oorzaken werkzaam is.

Laten nu π', π_1 en π_2 kleine slingeringen voorstellen, respectievelijk behoorende tot elk der drie typen der principale slingeringen, namelijk de langzame, de middelste en de snelle principale, elk bezittende dezelfde kleine hoeveelheid totale energie $\varepsilon = T + V$; dan zal iedere samengestelde slingering kunnen worden voorgesteld door $\omega = K'\pi' + K_1\pi_1 + K_2\pi_2$, en zal hare totale energie gelijk zijn aan $(K'^2 + K_1^2 + K_2^2)\,\varepsilon$.

Gaan wij thans uit van eene willekeurige samengestelde slingering voor welke K', K_1 en K_2 matige en onderling vergelijkbare waarden bezitten dan is het duidelijk dat de beweging van het éene uurwerk, dat namelijk met den snellen slinger, bijna uitsluitend van de snelle principale, die van het andere van de middelste principale afhankelijk zal zijn. Wel zullen daarbij geringe periodiek veranderingen in de amplituden optreden, die aan de beide andere principalen te danken zijn, maar deze kunnen geen noemenswaardigen invloed uitoefenen op de perioden volgens welke de drijfwerken in werking treden; zoodat derhalve het éene drijfwerk tot het onderhoud der beweging $K_1\pi_1$ het andere tot de beweging $K_2\pi_2$, maar geen van beide tot het onderhoud der beweging $K'\pi'$ zal kunnen bijdragen. Deze zal dus het eerste verdwijnen.

Wat er dan verder gebeurt zal afhangen van de vermogens der

---

[1]) Ook dan nog wanneer in (15) $\xi_2^{(m)}$ zeer klein mocht zijn vergeleken met $\xi_1^{(m)}$; immers als eerste benadering voor $l_2 - \lambda$ vindt men: $c_2^2 l' l_2 : (l' - l_2)$ dus $\varkappa_2 = - M' (l' - l_2)(u'^{(m)})^2 : m_2 k_2 l' \xi_2^{(m)}$. De beweging van het freem bepaald door $u'^{(m)}$ is dus gering vergeleken met die van den snellen slinger en tengevolge daarvan is de $\varkappa_1$ klein vergeleken met $\varkappa_2$.

drijfwerken en van de wrijvingen die bij de beweging van het freem optreden. Zijn die vermogens groot genoeg om bij een uitslag der slingers, waarbij de drijfwerken in gang blijven, de bedoelde wrijvingen te overwinnen dan zal er eene beweging $K_1 \pi_1 + K_2 \pi_2$ overblijven bij welke de waarden van K_1 en K_2, en dus ook van hunne verhouding, ten slotte uitsluitend afhangen zal van de vermogens dier drijfwerken en van de wrijvingen. En dat in het algemeen zulk eene beweging betrekkelijk gemakkelijk zal kunnen onderhouden worden blijkt uit eene stelling wier bewijs wij tot § 14 uitstellen om het voor alle gevallen tegelijk te kunnen leveren, de stelling namelijk dat voor principale slingeringen wier λ weinig van l_1 of van l_2 verschilt, wat daarvan ook de oorzaak moge zijn, de kinetische energie van de beweging van het freem gering zal zijn vergeleken met die van den overeenkomstigen slinger. Bij deze ten slotte overblijvende beweging zullen dan beide uurwerken elk hun eigen gang bezitten [1]) waarbij echter geringe periodieke wijzigingen in hunne amplituden worden waargenomen, die een gevolg zijn der samenwerking der beide overgebleven principalen, wier perioden onderling aanmerkelijk verschillen, indien l_1 en l_2 in voldoende mate ongelijk zijn.

11. Laten wij nu echter onderstellen dat l_1 en l_2, aanvankelijk zeer verschillend, al meer en meer met elkander, bijv. door verschuiving der slingerlenzen, in overeenstemming gebracht worden. Het voornaamste gevolg daarvan zal moeten zijn, blijkens verg. (15), dat de uitslagen der beide slingers zoowel voor $K_1\pi_1$ als voor $K_2\pi_2$ meer en meer met elkander vergelijkbaar worden. Ten gevolge daarvan zullen wij ten slotte om hunne beweging bij de samengestelde slingering $K_1\pi_1 + K_2\pi_2$ te verkrijgen voor ieder van hen samen te stellen hebben twee slingeringen met vergelijkbare amplituden en wier slingertijden weinig van elkander verschillen. Zooals men weet voert dit voor beide slingers afwisselend tot tijdperken van relatief grootere en kleinere bewegelijkheid, m. a. w. tot het verschijnsel van het beurtelings van elkander overnemen der bewegingsenergie en zal de periode waarin dit afwisselend overnemen geschiedt des te langer zijn naar mate l_1 en l_2 minder van elkander verschillen [2]).

---

[1]) Beide gangen echter iets sneller dan bij onafhankelijke opstelling.

[2]) Deze verschijnselen doen denken aan het door Ellicott bij zijne latere waarnemingen (zie noot (3) p. 415) opgemerkte. Toch is de overeenstemming niet volkomen daar in het hier behandelde geval de beide uurwerken hun verschillenden gang blijven behouden, terwijl Ellicott uitdrukkelijk mededeelt dat beide gedurende vele dagen geen secunde ten opzichte van elkander verliepen. Wij zullen daarom op deze waarnemingen bij het geval C moeten terugkomen.

Nu is echter een zoodanig gedrag der beide slingers naar mate het, bij het tot elkander naderen van l_1 en l_2, duidelijker op den voorgrond treedt, steeds moeilijker vereenigbaar met een regelmatigen gang der beide uurwerken. Immers gedurende de periode van geringere activiteit van een der slingers zal ten slotte, wanneer de overgeblevene activiteit zeer veel kleiner geworden is dan de normale, het bijbehoorende drijfwerk buiten werking treden. Dan zal één van tweeën moeten gebeuren: *òf* de principale slingering, welke in het bijzonder door dit drijfwerk onderhouden wordt, is krachtig genoeg om te blijven voortbestaan tot de periode van grootere activiteit wederom is ingetreden, en dit laat zich des te langer wachten naar mate l_1 en l_2 minder verschillen, *òf* zij is het niet. In het eerste geval kan het uurwerk blijven doorloopen met afwisselende perioden waarin het tikt en waarin het niet tikt, welk verschijnsel zich natuurlijk ook bij beide uurwerken voordoen kan [1]). In het tweede komt het tot algeheelen stilstand; de bijbehoorende principale slingering verdwijnt, en de slinger volbrengt nog slechts lijdelijk de kleine beweging welke haar toekomt in die principale slingering welke nu onbepaald door het andere drijfwerk onderhouden worden kan.

Dit is het verschijnsel door Ellicott bij zijne eerste waarnemingen opgemerkt, toen het uurwerk N°. 2 geregeld het uurwerk N°. 1 tot stilstand bracht.

Daarbij zijn wij dan echter geleidelijk gekomen tot het geval C, waarbij c_1 en c_2 klein zijn, en l_1 en l_2 weinig van elkander verschillen; welk geval echter eene afzonderlijke behandeling vereischt, waarom wij er later op terugkomen.

B. *Discussie van het geval dat l_1 en l_2 zeer weinig van elkander verschillen maar c_1 en c_2 niet klein zijn* [2]).

12. Alvorens tot het geval C over te gaan behandelen wij het eenvoudiger geval dat hier omschreven is en dat ons tot verschijnselen overeenkomstig met de door Huygens waargenome zal voeren.

[1]) Dit werd inderdaad door Ellicott (l. c. p. 132 en 133) waargenomen en wel bij beide uurwerken, evenwel slechts tijdelijk want ten slotte geraakte toch het drijfwerk van de eerste klok geheel buiten werking. Vergelijk overigens de waarneming van Daniel Bernoulli met de beide weegschalen in § 3 besproken.

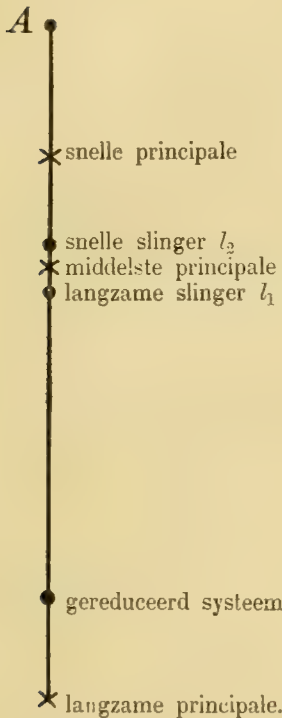
[2]) Is l_1 volkomen gelijk $l_2 = l$ dan heeft natuurlijk (14) een wortel $\lambda = l$ voor welker principale blijkens (15) het freem in rust blijft. De overige wortels worden gevonden uit de vierkantsverg. $(l' - \lambda)(l - \lambda) - (c_1^2 + c_2^2) l'l = 0$. Eén er van zal dus nagenoeg met l overeenkomen als c_1 en c_2 kleine breuken zijn. Dit alles in overeenstemming met Routh's oplossing (l.c. noot (4) pag 415), die uitsluitend op dit bijzondere geval betrekking heeft, en ook, behoudens het in die noot opgemerkte, met die van Euler.

Wij stellen daartoe $l_1 = l_2 + \Delta$ en substitueeren dit in de kubische vergelijking (14). Door vervolgens voor één der wortels dier vergelijking $l_2 + \sigma$ te schrijven en Δ en σ als kleine grootheden te behandelen, vindt men gemakkelijk voor de slingerlengte der middelste principale de waarde:

$$l_2 + \frac{c_2^2}{c_1^2 + c_2^2} \cdot \Delta, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

waaruit blijkt dat deze slingerlengte den afstand tusschen l_1 en l_2 in reden van c_1^2 tot c_2^2 verdeelt.

Fig. 4.



De beide andere wortels voldoen bij benadering aan de vierkantsvergelijking

$$(l' - \lambda)(l_2 - \lambda) - (c_1^2 + c_2^2)\, l' l_2 = 0. \quad (19)$$

Zij stemmen overeen met de langzame en de snelle principale, die dus in slingerlengte in het algemeen van l' en l_2 aanzienlijk verschillen[1]), en daarom krachtens (15) tot slingeringen van het freem aanleiding geven die van dezelfde aard van hoegrootheid zijn als die der slingers.

Deze zullen derhalve, tenzij zeer bijzondere maatregelen genomen zijn ten opzichte der vermindering der wrijving van het freem, spoedig moeten uitsterven, te meer daar zij door de werking der drijfwerken niet onderhouden worden.

De eenige slingering die dus na eenigen tijd nog zal kunnen blijven voortbestaan, is de middelste principale, wier slingerlengte gelegen is tusschen l_1 en l_2; geheel in overeenstemming met de waarnemingen van Huygens [2]) en ook met die van Ellicott welke in noot (3) pag. 415 beschreven zijn, wanneer men bij de laatste voor een oogenblik van de waargenomen periodieke overdracht van energie afziet.

C. *Discussie van het geval dat l_1 en l_2 uiterst weinig van elkander verschillen en tevens c_1 en c_2 kleine getallen zijn.*

13. Het eigenaardige van dit geval is daarin gelegen dat thans ook aan de vierkantsvergelijking (19) voldaan wordt door een wortel

---

[1]) Zie de graphische voorstelling van Fig. 4.

[2]) Zie echter later noot (1) pag. 430; waaruit blijkt dat het geval dat zich bij Huygens werkelijk voordeed, waarschijnlijk niet het hier besprokene, maar het meer gecompliceerde geval C was.

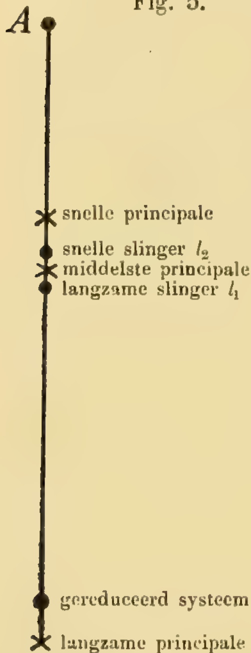
die weinig van l_2 verschilt. Er zijn dus thans *twee* wortels van de oorspronkelijke derdemachtsvergelijking in de nabijheid van l_2 gelegen, de eene reeds zooeven gevondene welke door (18) wordt uitgedrukt en de andere welke evenzeer gemakkelijk bij benadering gevonden en door de uitdrukking

$$l_2 - \frac{(c_1^2 + c_2^2)\, l' l_2}{l' - l_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

wordt voorgesteld.

Deze wortel is bij eerste benadering onafhankelijk van $\Delta = l_1 - l_2$; hij is dus, wanneer de slingerlengten der slingers voldoende tot elkander naderen, wel klein, maar toch vele malen grooter dan Δ. Een en ander wordt voorgesteld door Fig. 5, waarbij nog op te merken valt dat de derde wortel, behoorende bij de langzame principale, weinig van l' verschilt.

Fig. 5.



Wij kunnen nu aantoonen dat zoowel bij de snelle principale als bij de middelste; *hoewel niet in gelijke mate*; de slingeringen van het freem klein blijven vergeleken met die der slingers.

In vele gevallen blijkt dit reeds onmiddellijk uit de vergelijkingen (15); echter niet wanneer de slingers opgehangen zijn aan punten van het freem wier horizontale beweging eene exceptioneel geringe is [1]). In dat geval beroepen wij ons op het algemeene theorema dat wij in de volgende paragraaf bewijzen zullen en waaruit het beweerde onmiddellijk volgt.

Vooraf zij nog opgemerkt dat thans, zoowel bij de snelle als bij de middelste principale, de beide slingers amplituden bezitten die onderling van dezelfde orde van hoegrootheid zijn.

14. Het bedoelde theorema kan als volgt worden geformuleerd: *dat wanneer de slingerlengte eener principale dicht nadert tot l_1 of l_2 de levende kracht van het gereduceerde systeem en dus a fortiori van het freem alleen, voortdurend gering is ten opzichte van die van den slinger behoorende bij l_1 of l_2.*

---

[1]) Dat wil zeggen wanneer de derde der in noot (2) pag. 423 genoemde oorzaken de kleinheid van c_1 en c_2 ten gevolge heeft gehad.

Ten bewijze daarvan vergelijken wij in formule (8) de drie termen : $\frac{1}{2} M' \dot{u}'^2$; $m_1 k_1 \frac{dx_1}{du'} \dot{u}' \dot{\varphi}_1$ en $\frac{1}{2} m_1 a_1^2 \dot{\varphi}_1^2$. Voor de verhouding van den tweeden en derden kan geschreven worden $2 \frac{dx_1}{du'} \dot{u}' : l_1 \dot{\varphi}_1$, of krachtens verg. (10), $2 \frac{dx_1}{du'} u'^{(m)} : l_1 \varkappa_1 = 2 \xi_1^{(m)} : l_1 \varkappa_1 = 2 (\lambda - l_1) : l_1$. De tweede is dus, als λ dicht tot l_1 nadert, klein ten opzichte van den derden, die dus in zulk een geval geacht kan worden bij eerste benadering de levende kracht van den eersten slinger voor te stellen.

Voor de verhouding van de levende kracht van het gereduceerd systeem tot die van den betrokken slinger kan men dus schrijven [1]) :

$$M' \dot{u}'^2 : m_1 a_1^2 \dot{\varphi}_1^2 = M' (u'^{(m)})^2 : m_1 a_1^2 \varkappa_1^2 =$$

$$= M' (u'^{(m)})^2 (l_1 - \lambda)^2 : m_1 a_1^2 (\xi_1^{(m)})^2 = (l_1 - \lambda)^2 : c_1^2 l_1^2. \quad . \quad (21)$$

Is nu c_1, zooals in het geval *B*, niet klein, dan is daarmede het gestelde reeds bewezen. In het geval *A* substitueere men $\lambda = l_1 - \delta$ in de kubische vergelijking (14) waarna men bij eerste benadering, c_2 evenzeer klein zijnde [2]), gemakkelijk vindt $\delta = l_1 - \lambda = c_1^2 l' l_1 : (l' - l_1)$; waarna het gesteld evenzeer volgt.

In het geval *C* eindelijk dat ons op het oogenblik bezighoudt volgt uit (20) voor de snelle principale $l_2 - \lambda = (c_1^2 + c_2^2) l' l_2 : (l' - l_2)$; waaruit na vervanging van l_1 en c_1 door l_2 en c_2 in (21) de juistheid der stelling ook voor deze principale en derhalve *à fortiori* voor de middelste blijkt, tenzij dan dat c_1 wel klein maar toch veel grooter dan c_2 mocht zijn, welk voorbehoud voor de middelste principale niet bestaat.

15. Uit deze opmerkingen moet worden afgeleid dat in het thans in behandeling zijnde geval *C* zoowel de snelle als de middelste principale, eenmaal in gang gezet, onder den invloed der drijfwerken zich ieder voor zich zullen kunnen handhaven wanneer de wrijvingsverhoudingen in het freem niet al te ongunstig zijn. Daarbij zal echter, indien het verschil in gang tusschen de beide uurwerken oorspronkelijk zeer gering was, de middelste principale een belangrijken voorsprong op de snelle genieten dewijl bij haar de beweging van het freem nog veel geringer is dan bij deze. En daarin zal wel de reden moeten gezocht worden waarom zoowel bij de

---

[1]) Volgens (10), (15) en (16), lettende tevens op de beteekenis van l_1, a_1 en k_1.

[2]) Voor c_2 niet, c_1 wel klein, loopt het bewijs op dezelfde wijze hoewel de uitdrukking voor δ iets minder eenvoudig wordt.

waarnemingen van HUYGENS als bij de latere van ELLICOTT blijkbaar de middelste alleen [1]), of althans hoofdzakelijk [2]), zich vertoonde. Daarentegen zijn door SAVART met behulp van zijne ⊤-vormige veer aan welker uiteinden nagenoeg gelijke slingers bevestigd waren, beide principalen tot stand gebracht [3]).

Maar behalve deze beide principalen, die van elkander afwijken in den duur der slingeringen en bovendien door de omstandigheid dat de slingers zich bij de eene parallel, bij de andere antiparallel zullen bewegen, is er nu nog eene derde bewegingswijze welke voor onbepaalden voortduur vatbaar moet zijn.

16. Laten wij, om dit aan te toonen, wederom uitgaan van eene willekeurige samengestelde slingering $\omega = K'\pi' + K_1\pi_1 + K_2\pi_2$ dan zal, tenzij de wrijving in het freem uiterst gering mocht zijn, de slingering $K'\pi'$ spoedig verdwijnen. Wanneer dan echter in de overgebleven beweging K_2 veel kleiner is dan K_1, dan is het duidelijk dat dewijl de middelste principale bij de beweging der beide slingers den boventoon voert, de drijfwerken der *beide* klokken zich naar haar regelen zullen en zij derhalve niet zullen kunnen bijdragen tot het onderhoud der principale $K_2\pi_2$ welke dus evenzeer zal moeten uitsterven, zoodat ten slotte slechts een zuivere slingering $K_1\pi_1$ overblijft waarbij beide klokken den gang der middelste principale volgen.

Is daarentegen, na het verdwijnen der langzame principale, K_1 veel kleiner dan K_2 dan zal het de middelste principale moeten zijn die uitsterft, terwijl de gang der uurwerken zich dan ten slotte geheel naar de snelle regelen zal.

Maar in het tusschengelegen geval, als de verhouding van K_1 tot K_2 binnen zekere grenzen ligt, zal onder gunstige omstandigheden, toch ook een bewegingswijze moeten kunnen ontstaan, waarbij beide

---

1) Bij HUYGENS. Bij hem waren de massa's der slingers zeker gering ten opzichte van die van het freem, zoodat zonder twijfel c_1 en c_2 klein waren en het geval C aanwezig was.

2) Bij ELLICOTT; waar, althans aanvankelijk, blijkens de waargenomen energieoverdrachten ook de snelle principale aanwezig moet zijn geweest. Hoewel ELLICOTT volgens zijne opgave zeer zware slingers gebruikte, hebben wij toch waarschijnlijk ook bij hem met het geval C te doen. Neemt men dit niet aan dan is de volkomen gelijke gang zijner uurwerken nog moeilijker te rijmen met de waargenomen interferenties. De daaruit blijkende aanwezigheid van twee principalen zou in het geval B onbepaald zijn voortgezet en de klokken derhalve een ongelijken gang behouden hebben.

3) *l.c.* noot (2) pag. 416. Bij SAVART was echter stellig $l' < l_1 = l_2$; daarom is het bij hem de *langzame* principale die de zelfde rol speelt welke hier in de onderstelling $l' > l_1 > l_2$ aan de snelle is toegewezen.

principalen gedurende onbepaalden tijd onderhouden worden, terwijl dan elk van hen het gedrag van één der beide uurwerken beheerschen zal; immers uit de vergelijkingen (15) valt gemakkelijk af te leiden dat in het algemeen de verhouding tusschen de amplituden $\varkappa_1$ en $\varkappa_2$ voor beide principale slingeringen eene verschillende is [1]). Daarbij zullen dan de waarden van K_1 en K_2 en dus ook hunne verhouding op den duur geheel beheerscht worden door het vermogen der drijfwerken in verband met de optredende wrijvingen, d. w. z. deze waarden zullen onafhankelijk zijn van den aanvangstoestand. Tevens zullen de beide uurwerken een verschillenden gang vertoonen [2]), waarbij namelijk het éene drijfwerk de snelle, het andere de middelste principale zal moeten onderhouden. Periodieke overdracht van energie zal daarbij plaats vinden.

Waarschijnlijk zal het echter niet gemakkelijk zijn dezen bewegingstoestand, die zich vooral daardoor kenmerkt dat één der uurwerken vrij wat sneller gaat dan bij onafhankelijke opstelling het geval ware, te verwezenlijken [3]). De initiaalcondities zullen daarbij zoodanig moeten gekozen worden dat van den aanvang af de éene slingering bij het éene, de andere bij het andere uurwerk domineert. En dit zal te moeielijker worden naar gelang c_1 en c_2 meer gelijk worden,

[1]) Door substitutie van de waarde (18) voor λ vindt men dat voor de middelste principale: $\varkappa_1 : \varkappa_2 = c_1^{-2}\,\xi_1^{(m)} : c_2^{-2}\,\xi_2^{(m)}$, terwijl de substitutie van (20) oplevert:
$\varkappa_1 : \varkappa_2 = \left[\Delta + \frac{(c_1^2+c_2^2)l'l_2}{l'-l_2}\right]^{-1} \xi_1^{(m)} : \left[\frac{(c_1^2+c_2^2)l'l_2}{l'-l_2}\right] \xi_2^{(m)}$, derhalve voor zeer kleine waarden van Δ; $\varkappa_1 : \varkappa_2 = \xi_1^{(m)} : \xi_2^{(m)}$.

[2]) Dit wijkt dus wederom af van het door Ellicott bij zijne laatste proefnemingen waargenomene; zoodat deze niet zonder meer kunnen beschouwd worden als de verwezenlijking van dit geval, al hebben zij er de energie-overdrachten mede gemeen. Tusschen het feit dier overdrachten en de verzekering dat beide uurwerken een volkomen gelijken gang hadden bestaat echter, zooals wij reeds opmerkten, een bezwaarlijk op te lossen tegenstrijdigheid. Immers die overdrachten zijn slechts door interferentie te verklaren en vereischen dus de samenwerking van twee slingeringen van verschillende perioden; maar deze slingeringen moeten als de toestand werkelijk onbepaald voortduren zal, beide onderhouden worden en wel elk door één der drijfwerken, waar de betreffende slingering dan de andere domineeren zal. Zie daaromtrent de laatste noot.

Het waarschijnlijkst komt het mij voor dat de energie-overdrachten bij Ellicott slechts in den aanvang bestonden, wijzende op de *tijdelijke* aanwezigheid van de snelle principale. De bewoordingen van Ellicott zijn met deze opvatting niet uitdrukkelijk in strijd.

[3]) Het verschil met het geval A is natuurlijk slechts kwantitatief. In beide gevallen gaan de uurwerken beide sneller dan bij onafhankelijke opstelling; maar in het geval C wordt de versnelling van het snelste uurwerk veel grooter dan van het minder snelle (zie § 13). Een geleidelijke overgang is daarbij aanwezig en het geval van Ellicott lag waarschijnlijk op dien overgang.

derhalve naar gelang de beide uurwerken meer aan elkander gelijk en op meer symmetrische wijze bevestigd zijn. Immers des te minder zal blijkens het in noot (1) pag. 431 aangevoerde het verschil in verhouding der amplituden $\varkappa_1$ en $\varkappa_2$ zijn bij elk der slingeringen [1]).

16. Ten slotte wijzen wij er thans nog op hoe men zich den overgang van het geval *A* tot het geval *C* denken moet. In het geval *A*, waarin de gang der klokken sterk verschilt, is de bewegingswijze welke in het geval *C* het moeilijkst te verwezenlijken is, die namelijk, waarin de klokken elk hun eigen gang hebben, de normale. Toch zijn ook de beide andere bewegingswijzen mogelijk, d.w.z. die waarbij telkens één der principale slingeringen uitsluitend optreedt; echter zal dan de slinger van één der beide klokken slechts eene geringe slingering uitvoeren onvoldoende om het drijfwerk in gang te zetten.

Nadert men nu, van het geval *A* uitgaande, tot het geval *C*, d.w.z. wordt de gang der klokken steeds gelijker genomen, dan wordt de bewegingstoestand met onderling verschillenden gang der uurwerken steeds moeilijker te verwezenlijken, ten slotte wellicht onmogelijk; terwijl bij de beide andere mogelijke bewegingswijzen de slinger ook der tweede klok steeds grooter uitslagen volbrengt tot deze uitslagen ten slotte voldoende zijn om ook *zijn* drijfwerk in werking te houden, zoodat beide klokken daarbij geheel gelijk gaan, hetzij met den gang behoorende bij de snelle principale, hetzij, wat gemakkelijker te verwezenlijken zal zijn, met dien van de middelste principale.

De Heer Julius deelt mede, dat de drie personen aan wie door de eclips-commissie de waarneming der totale zonsverduistering van 30 Aug. l.l. was opgedragen, het voornemen hadden gehad, heden een voorloopig rapport omtrent de door hen verkregen resultaten uit te brengen, maar dat door een hem onbekende oorzaak een gedeelte van dat rapport niet is ingekomen. De aanbieding zal dus tot de volgende vergadering worden uitgesteld. Reeds kan worden vermeld, dat de verkregen uitkomsten veel meer bevredigend zijn dan

[1]) Het denkbeeld dat wellicht elk der drijfwerken beurtelings de eene en de andere principale zoude kunnen overnemen moest bij nader onderzoek verworpen worden. Stelt men op de bekende graphische wijze twee slingeringen van ongelijke amplitude en weinig verschillenden slingertijd te zamen, dan blijkt wel dat het drijfwerk afwisselend iets sneller en iets langzamer zal gaan dan met den slingertijd der grootste amplitude overeenkomt, maar dit kan nimmer zoover gaan dat daarbij de gang der kleinere amplitude overgenomen wordt, zelfs niet voor korten tijd.

het zich aanvankelijk liet aanzien met het oog op de vrij ongunstige weersgesteldheid op den dag der eclips.

De Voorzitter wenscht den Heer J. C. KAPTEYN, van een reis naar Zuid-Afrika teruggekeerd, geluk met zijn behouden terugkomst, terwijl hij den Heeren P. P. C. HOEK, Lid der Afdeeling tijdelijk te Kopenhagen woonachtig en J. DE HAAN, Correspondent der Afdeeling in Ned.-Indië, dank zegt voor het bijwonen der vergadering.

Voor de Bibliotheek der Akademie wordt aangeboden door den Heer WIND: Publications de circonstance n°. 24—26 publiées par le Conseil permanent international pour l'exploration de la mer, bevattende: A. M. VAN ROOSENDAAL und C. H. WIND: „Prüfung von Strommessern und Strommessungsversuche in der Nordsee."

De vergadering wordt gesloten.

ERRATA.

p. 210 staat $\sigma = \frac{i\,w}{2Jq\frac{U}{l}} - \frac{\Delta_{Th}{}^{u}}{\Delta_{J}{}^{u}}$ lees $\sigma = \frac{i\,w}{2Jq\frac{U}{l}} \times \frac{\Delta_{Th}{}^{u}}{\Delta_{J}{}^{u}}$

„ 336	regel 9	v. o.	staat	golfvlak,	lees	grensvlak
„ 337	„ 16	v. b.	„	0,990 1,03	„	1,02 1,04
„ 339	„ 1	v. o.	„	$p \mp iq$	„	$q \mp ip$
„ 340	„ 11	v. b.	„	$ct + \chi + B$	„	$ct + \chi - B$
„ 342	noot 1 regel 2		„	$U = c\vartheta u$	„	$U = c\vartheta,\ u =$
„ 343	regel 10	v. b.	„	(20)[2])	„	(20)[1])
„ 344	„ 7	v. o.	„	$n_0 + k_0^2$	„	$n_0^2 + k_0^2$
			„	$k_0^2 - n^{02}$	„	$k_0^2 - n_0^2$
	„ 5	„ „	„	$n_0^2 k_0^2$	„	$n_0^2 + k_0^2$

(8 November, 1905).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 25 November 1905.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen is:

1°. Bericht van de Heeren HOOGEWERFF en ZWAARDEMAKER dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van Z.Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken waarin Z.Exc. zich bereid verklaart de wenschelijkheid in overweging te nemen tot de toetreding van ons land tot de Internationale organisatie voor instellingen voor onderzoek der hersenen, en verzoekt nader te vernemen op welke wijze de stichting van het Centrale Instituut zou kunnen geschieden en welke kosten daarmede gemoeid zullen zijn.

De Voorzitter verzoekt de Heeren WINKLER, BOLK, MAC GILLAVRY, VAN WIJHE en ROSENBERG daarover nader rapport te willen uitbrengen.

3°. Missive van Z.Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 17 November 1905 waarin gevraagd wordt of er Nederlandsche geleerden zijn, en — zoo ja — welke, bereid zich te laten afvaardigen naar het 10de Internationale Geologisch Congres in September 1906 te Mexico te houden.

De Voorzitter verzoekt de geologische leden het Bestuur van hun voornemen ten opzichte van dat Congres in kennis te stellen.

De Secretaris deelt mede, dat de Heer HOOGEWERFF bericht heeft bereid te zijn zich te laten afvaardigen naar het 6^{e} Congres voor toegepaste scheikunde in April 1906 te Rome te houden. Aan den Minister zal hiervan mededeeling gedaan worden.

Verder is ingekomen een brief van Mevrouw de Weduwe M. A. C. E. Zeeman—Raidder, waarbij H.Ed. bericht geeft van het overlijden van haar echtgenoot

Dr. JOHANNES ZEEMAN,

rustend lid der Afdeeling.

Naar aanleiding hiervan zegt de Voorzitter het volgende:

Mijne Heeren!

In Dr. J. Zeeman verliezen wij het oudste der rustende leden van de wis- en natuurkundige afdeeling, in welke hij sedert het jaar 1872 zitting had.

Den 18en Februari 1824 geboren, studeerde hij te Leiden en promoveerde aldaar in 1847, waarna hij zich in Amsterdam vestigde, eerst als inwonend geneesheer in het buitengasthuis en tijdelijk gedurende de hevige cholera-epidemie als inwonend arts in het cholera-gasthuis; vervolgens, sedert 1850, als practiseerend geneesheer. Gedurende bijna een halve eeuw genoot hij bij allen die hem kenden terecht den naam van een voortreffelijk arts, en van een man met een edel hart, die zich geheel wijdde aan zijne patienten, met hen lief en leed deelde en in den waren zin des woords hun vriend was.

Daarbij behield hij een warme belangstelling in de ontwikkeling der geneeskunde; van elken vooruitgang van, elke ontdekking nam hij terstond kennis; tot voor weinig jaren was hij een trouw bezoeker zoowel van onze maandelijksche bijeenkomsten als van andere wetenschappelijke vergaderingen, en zoo zorgde hij er voor dat de schat van zijn weten niet verouderde.

Zooveel zijn drukke praktijk het toeliet, nam hij ook een werkzaam aandeel in den vooruitgang der geneeskundige wetenschappen. Voornamelijk bewoog hij zich daarbij op het gebied der medische statistiek, en meer dan eenig ander heeft

hij er toe bijgedragen deze op steeds betere en zuiverder grondslagen op te bouwen. De sterfteatlas van Nederland, omstreeks het jaar 1872 verschenen, is zijn werk, en herhaaldelijk heeft hij op geneeskundige congressen en in onze afdeeling mededeelingen gedaan omtrent zijn statistischen arbeid. Ook in de samenstelling van verschillende rapporten over onderwerpen van hygiëne en medische politie, door de akademie bij de regeering ingediend, had hij een groot aandeel.

Zeeman vond daarbij nog tijd voor velerlei maatschappelijk werk. Hij was lid van het bestuur der gasthuizen, maakte deel uit van de commissie van beheer en toezicht op de gasthuizen, aan wie in 1883 de organisatie dier gestichten te Amsterdam werd opgedragen, en gedurende meer dan 20 jaren was hij Curator der gemeentelijke universiteit.

Hij wijdde zich met hart en ziel aan elke taak, die hij op zich nam, en de inrichtingen wier belangen hij geroepen was te behartigen, zeker niet het minst de faculteiten der geneeskunde en der natuurwetenschappen aan de Amsterdamsche universiteit, zijn hem veel verplicht.

Na een gelukkig, welbesteed leven is hij van ons heengegaan, nalatend bij velen een groote erkentelijkheid voor hetgeen zij hem zijn verschuldigd, en bij ons de herinnering aan een verdienstelijk lid onzer afdeeling en een beminnelijk man.

Scheikunde. De Heer HOLLEMAN doet mede namens den Heer F. H. VAN DER LAAN eene mededeeling over: *„De bromeering van toluol".*

(Medegedeeld in de Vergadering van 28 October 1905).

In de reactie tusschen toluol en broom heeft men een treffend voorbeeld van den invloed, dien de omstandigheden der proef op den aard van het inwerkingsprodukt uitoefenen. Bekend is hieromtrent het volgende:

1. *Invloed van de temperatuur.* In het donker en bij lage temperatuur ontstaat een mengsel van broomtoluolen; bij het kookpunt van toluol daarentegen benzylbromide.

2. *Invloed van het licht.* Bij lage temperatuur ontstaat uitsluitend benzylbromide, bij kooktemperatuur dus eveneens.

3. *Invloed van katalysatoren.* Door hunne werking heeft de bromeering uitsluitend in de kern plaats, zelfs in het volle daglicht en bij verhoogde temperatuur.

Bestudeert men de verhandelingen, die over deze reactie zijn verschenen, nader, dan treft het, zooals in zoovele andere gevallen, dat het feitelijk bekende aan menige onzekerheid lijdt door onvoldoende inachtneming der quantitatieve verhoudingen. Wanneer b.v. SCHRAMM mededeelt dat bij bromeering in het zonlicht uitsluitend benzylbromide ontstaat, rijst twijfel aan de juistheid hiervan als het eenige feit dat hij ten bewijze hiervan bijbrengt is, dat het kookpunt van zijn produkt bij 195°—205° ligt, zijne kookpuntsgrenzen dus zoo wijd zijn, dat zij eerder de aan- dan de geheele afwezigheid van isomeren doen vermoeden. Wat de broomtoluolen betreft, die bij de reactie ontstaan, was bekend dat deze ortho- en parabroomtoluol zijn. Maar in welke verhouding die onder den invloed der drie bovenstaande factoren ontstaan, daaromtrent zijn niet veel meer dan vrij uiteenloopende gissingen en ruwe schattingen gedaan. Ook omtrent den aard der reactieprodukten die in het donker bij temperaturen tusschen de gewone en het kookpunt van toluol (110°) ontstaan, was niets bekend.

Er was dus alleszins reden, deze interessante reactie op nieuw te bestudeeren, en wel om te trachten de volgende vragen tot oplossing te brengen:

Hoe is de samenstelling van het reactiemengsel: 1°. afhankelijk van de temperatuur; 2°. van de inwerking van het licht; 3°. van de aanwezigheid van katalysatoren?

De Heer F. H. VAN DER LAAN heeft nu in mijn laboratorium,

aanvankelijk te Groningen, later hier ter stede eene bijdrage tot de beantwoording dezer vragen geleverd door een zorgvuldig experimenteel onderzoek; hij is begonnen, zich omtrent de zuiverheid van het door hem gebruikte toluol en broom door toepassing van speciale zuiveringsmethoden de meest mogelijke zekerheid te verschaffen, waarop ik hier niet verder inga, maar waarvoor ik naar zijn proefschrift verwijs.

Daar de samenstelling van het reactiemengsel, bestaande uit ortho- en parabroomtoluol en benzylbromide, moest bepaald worden, eene methode daarvoor echter niet bestond, was het noodig eene zoodanige uit te werken; en om dit te kunnen doen, moest men eerst de drie genoemde stoffen in chemisch zuiveren toestand in handen hebben, teneinde kunstmengsels te maken van bekende samenstelling en hierop de analytische methoden te beproeven.

De bereiding van parabroomtoluol en van benzylbromide in zuiveren toestand leverde geene moeielijkheden op. Eerstgenoemd lichaam werd uit paratoluidine verkregen door diazoteering, en daar dit laatste vast is, kan het door omkrystalliseeren uit ligroine zeer gemakkelijk van eventueel aanwezige geringe hoeveelheden zijner isomeren bevrijd worden en dus parabroomtoluol leveren, dat deze ook niet bevat. Benzylbromide werd uit benzylalcohol en broomwaterstofzuur gemaakt. Daarentegen was de bereiding van zuiver orthobroomtoluol niet zoo gemakkelijk. Ook dit werd uit het overeenkomstige toluidine bereid, maar de moeielijkheid was, dit eerst in zuiveren toestand te bereiden. Deze werd overwonnen op de wijze, die reeds in deze verslagen (zitting van 26 Nov. 1904) is medegedeeld.

Bij het eigenlijke onderzoek werd steeds een groote overmaat toluol genomen (8 mol toluol op 1 mol broom), om met zekerheid de vorming van hoogere substitutieprodukten te vermijden. Behalve de drie bovengenoemde stoffen, bevat het reactiemengsel dus eene groote hoeveelheid toluol; verder is broomwaterstof aanwezig en dikwijls ook eene kleine hoeveelheid onverbruikt bromium, vooral bij de reacties, die in het donker werden uitgevoerd. Met dit reactieprodukt werd nu ter quantitatieve bepaling zijner bestanddeelen als volgt gehandeld. Doorzuigen van een langzamen luchtstroom verwijderde vrijwel quantitatief den broomwaterstof, die in water werd opgevangen en getitreerd; de zoo gevonden hoeveelheid is aequivalent met de gebromeerde produkten en dient dus als maat voor hen. Ter bevrijding van en bepaling van eventueel aanwezig vrij broom wordt de vloeistof nu in joodkalium-oplossing uitgegoten en het afgescheiden jodium met thiosulfaat bepaald. De vloeistof wordt nu met water gewasschen, en gedroogd en in een luchtbad door kokende amylalcohol verhit

wordt het toluol afgedistilleerd. Door bepaling van het spec. gew. van het overgedistilleerde toluol bleek, dat dit geen noemenswaardige hoeveelheid bromeeringsproducten had medegevoerd.

Na deze bewerkingen bestond de vloeistof nu nog uit de broomtoluolen en benzylbromide, behalve nog eene kleine hoeveelheid toluol. In dit mengsel kan het benzylbromide bepaald worden door alcoholisch zilvernitraat, dat quantitatief broomzilver geeft.

Ten einde nu nog te bepalen, in welke verhouding ortho- en parabroomtoluol aanwezig zijn, moest het benzylbromide uit het mengsel verwijderd worden. Dit gelukte door het met dimethylaniline samen te brengen. Er ontstaat dan quantitatief een ammoniumbromide, dat zich in hoofdzaak als krystalmassa afzet. Door wasschen der overgebleven vloeistof met zeer verdund salpeterzuur wordt de overmaat van dimethylaniline en het nog opgeloste ammoniumbromide verwijderd, zoodat men nu ten laatste een mengsel overhoudt, dat enkel nog uit de broomtoluolen bestaat. Wordt dit gedroogd en in vacuo gedistilleerd, dan is het geschikt ter bepaling dezer isomeren. Hiervoor werd het stolpunt van de zoo gezuiverde vloeistof bepaald. Door middel der stolpuntskromme van ortho- en parabroomtoluol, die de heer VAN DER LAAN vooraf construeerde liet zich uit genoemd punt terstond de samenstelling van het mengsel vinden. Door de analyse van eene reeks kunstmengsels overtuigde hij zich, dat deze methode van analyseeren resultaten geeft die binnen ca. 1 % nauwkeurig zijn, wat voor het beoogde doel voldoende is te achten.

Met behulp van de daareven beschreven methode verkreeg de heer VAN DER LAAN nu de volgende uitkomsten:

1. *Invloed van de temperatuur.* De kolf, die het mengsel van broom en toluol bevatte werd zorgvuldig in het donker gehouden. Waarnemingen werden gedaan bij 25°, 50°, 75° en 100°. Bij 25° had de inwerking zeer langzaam plaats; na eene week was nog niet al het broom verdwenen. Bij 50° was dit reeds na 3 dagen het geval. Onderstaande tabel bevat de analyses der reactiemengsels, waarbij moet worden opgemerkt, dat deze cijfers de gemiddelden van 3 à 4 goed overeenkomende bepalingen zijn.

Hieruit blijkt, dat in het donker bij stijgende temperatuur eene regelmatige stijging van het gehalte aan benzylbromide plaats heeft, en wel wordt deze per graad grooter bij toename der temperatuur. Door graphische extrapolatie blijkt, dat beneden 17° geen benzylbromide meer ontstaat, boven 83° daarentegen dit het eenige reactieproduct is. Deze gevolgtrekkingen moeten echter nog experimenteel onderzocht worden. De verhouding waarin ortho- en parabroomtoluol ontstaan verplaatst zich ook eenigszins en wel ten gunste van eerst-

TABEL I.

Temp.	Samenstelling v/h. bromeeringsprodukt			Samenstelling v/h. mengsel	
	ortho	para	benzylbromide	ortho + para	
	broomtoluol			broomtoluol	
25	35 5	53.9	10.6	39.7	60.3
50	23.5	32.8	43.7	41.8	58.2
75	6.2	7.5	86.3	45.3	54.7
100	—	—	100	—	—

genoemd isomeer. Dat het reactieprodukt geen hooger gebromeerde stoffen bevat, werd door bepaling van het spec. gew. van het mengsel vastgesteld. Gevonden werd 1.3598 bij 64°.6 voor het mengsel bij 25° verkregen, terwijl een mengsel van de twee isomeeren in dezelfde verhouding een spec. gew. van 1.3598 bij 64°.0 heeft.

2. *Invloed van het licht.* Zooals boven reeds werd opgemerkt, meent Schramm bij bromeering in het volle zonlicht bij lage temperatuur uitsluitend benzylbromide te hebben verkregen, hoewel zijne experimenteele gegevens twijfel daaromtrent overlaten. In diffuus licht ontstaat volgens hem ook ortho- en parabroomtoluol; Erdmann daarentegen deelt mede, dat daarbij eveneens uitsluitend benzylbromide gevormd wordt. De waarnemingen van den heer Van der Laan bevestigen die van Erdmann. In diffuus licht gaat de bromeering bij 25° reeds zeer snel; in ca. 10 minuten is al het broom verdwenen. De analyse van het produkt gaf 99°/₀ benzylbromide. Hieruit volgt, dat men op deze wijze gemakkelijk zuiver benzylbromide kan bereiden. Beilstein, die dit vroeger beproefde kwam tot tegengesteld resultaat. Dit kwam echter daardoor, dat hij broom en toluol in aequivalente hoeveelheden en bij kookhitte van toluol in het licht aanwendde. Aldus werkende verkrijgt men inderdaad een produkt zonder constant kookpunt, dat bij fractioneering hooger kokende produkten blijkt te bevatten. Wendt men daarentegen in het licht bij eene temperatuur van ca. 100° op 10 mol toluol slechts één mol broom aan, dan wordt de vorming dezer hooger kokende stoffen geheel vermeden. Door distillatie is de overmaat toluol zeer gemakkelijk te verwijderen. Na eene distillatie in vacuo verkreeg de heer Van der Laan een produkt, stollende bij — 4°.3 en van een spec. gew. 1.3887 bij 65°.5, terwijl deze constanten volgens zijne waarnemingen voor zuiver benzylbromide uit benzylalcohol — 3°.9 en

1.3858 bij 65°.5 zijn. Het zoo bereide benzylbromide bevat dus minder dan 0.5°/₀ verontreinigingen.

3. *Invloed van katalysatoren.* Daar de invloed van het licht, zooals wij zagen, zeer groot is werden alle proeven met katalysatoren in volkomen duisternis gedaan. Van deze werden onderzocht: antimoonbromide, aluminiumbromide, ijzerbromide en phosphorbromide. Van de eerste drie wordt aangegeven, dat zij de bromeering in de kern bevorderen, van het laatste dat het de vorming van benzylbromide in de hand werkt. De waarnemingen van den heer VAN DER LAAN zijn hiermede in overeenstemming. De temperatuur, bij welke de reactie onderzocht werd, bedroeg 50° en de werking der katalysatoren werd zoo bepaald, dat klimmende hoeveelheden van hen werden toegevoegd en telkens de samenstelling van het reactieprodukt werd bepaald.

In *antimoonbromide* werd een zwakke katalysator gevonden, zooals uit onderstaande tabel blijkt:

TABEL II.

Temp. 50°; 50 cM.³ toluol + 3 cM.³ broom. Donker.

Mol $SbBr_3$ op 1 mol Br_2	Samenstelling v/h. mengsel ortho-para: ortho broomtoluol	para broomtoluol	Samenstelling v/h. bromeeringsprodukt: ortho broomtoluol	para broomtoluol	benzylbromide
0.00	41.8	58.2	23.5	32.8	43.7
0.0017	40.1	59.9	22.4	33.4	44 2
0.0084	38.9	61.1	24.0	37.8	38 2
0.016	38.3	61.7	26.0	42.0	32.0
0.034	38.9	61.1	28.0	44.1	27.9
0.089	—	—	—	—	18.7

De hoeveelheid benzylbromide vermindert bij toenemende hoeveelheid van den katalysator, maar is daarmede niet omgekeerd evenredig; de vermindering is veel geringer. De verhouding van ortho- en parabroomtoluol ondergaat slechts geringe wijziging.

Aluminiumbromide daarentegen werkt zeer krachtig, daar reeds zeer geringe hoeveelheden de vorming van benzylbromide volkomen beletten. De proeven werden zoo gedaan, dat bij het mengsel van toluol en broom een weinig aluminiumpoeder werd gebracht, dat zich snel in bromide omzette. Zie hier de gevonden cijfers:

TABEL III.

Temp. 50°; 50 cM.^{3} toluol + 2.5 c.M.^{3} broom. Donker.

Mol $AlBr_3$ op 1 mol Br_2	Benzyl-bromide	Samenstelling v/h. mengsel ortho broomtoluol	para
0	43.7	41.8	58.2
0.002	43.1	43.9	56.1
0.004	0.5 (?)	44.6	55.4
0.006	0	44.3	55.7
0.017	0	49.2	50.1

Terwijl $SbBr_3$ de verhouding ortho-para ten gunste van para eenigszins wijzigt, is hier een veel sterker invloed van $AlBr_3$ ten gunste van ortho bemerkbaar.

Vooral merkwaardig is hier de invloed op de hoeveelheid benzylbromide. Terwijl nl. bij 0.002 mol. nog geene wijziging dier hoeveelheid bemerkbaar is, wordt deze reeds bij de dubbele hoeveelheid zoo sterk, dat praktisch geen benzylbromide meer ontstaat. Dit resultaat is hoogst opvallend en verdient verder bestudeerd te worden.

Bij *ijzerbromide* herhaalde zich dit verschijnsel; dit bleek nog een krachtiger katalysator dan aluminiumbromide te zijn, daar de grens voor zijne werkzaamheid nog aanzienlijk lager ligt, zooals uit onderstaande tabel kan blijken:

TABEL IV.

Temp. 50°; 50 cM.^{3} toluol + 2.5 cM.^{3} broom. Donker.

Mol $FeBr_3$ op 1 mol Br_2	Benzyl-bromide	Samenstelling v/h. mengsel ortho broomtoluol	para
0	43.7	41.8	58.2
0.0007	40.8	36.9	63.1
0.001	7.8	—	—
0.002	0	36.0	64.0
0.006	0	37.9	62.1
0.01	0	37.0	63.0

Hier wordt door den katalysator weder de hoeveelheid ortho gedeprimeerd.

Met *phosphorus* als katalysator heeft de heer VAN DER LAAN slechts éene waarneming gedaan, die, in overeenstemming met ERDMANN's onderzoek, vermeerdering van de hoeveelheid benzylbromide gaf.

TABEL V.

Temp. 51°; 50 cM.³ toluol + 3 cM.³ broom. Donker.

Mol PBr_5 op 1 mol Br_2	Benzylbromide	Broomtoluolen ortho	Broomtoluolen para
0	45 4	41.8	58.2
0.02	54 7	41.4	58.6

De hoeveelheid benzylbromide is dus sterk vermeerderd, de verhouding ortho-para daarentegen vrijwel onveranderd gebleven.

Voor verdere bijzonderheden omtrent deze onderzoekingen wordt verwezen naar het proefschrift van den Heer VAN DER LAAN of naar diens verhandeling over dit onderwerp, die binnenkort in het Recueil zal verschijnen.

Amsterdam, Sept. '05. Lab. der Univ.

Geologie. — De Heer A. WICHMANN doet eene mededeeling over: *„Ardennengesteenten in het Nederlandsche diluvium benoorden den Rijn".*

Sedert de 18ᵉ eeuw hebben de over de heidevlakten verspreid liggende keien de aandacht tot zich getrokken en tegenover tal van somtijds onzinnige denkbeelden, die aangaande hunne herkomst geuit werden, was het reeds A. VOSMAER, die betoogde, dat zij door „een geweldigen watervloed van *elders*" vervoerd waren [1]. Daarna was het A. BRUGMANS [2]) en iets later S. J. BRUGMANS [3]), die als hun meening

1) JOHANNES VAN LIER. Oudheidkundige brieven, bevattende eene verhandeling over de manier van Begraven, en over de Lijkbussen, Wapenen, Veld- en Eereteekens der oude Germanen. Uitgegeven .... door A. VOSMAER. 's-Gravenhage 1760, p. XV, 10, 11, 103.

2) Sermo publicus, de monumentis variarum mutatationum, quas Belgii foederati solum aliquando passum fuit. Verhandelingen ter nasporinge van de Wetten en Gesteldheid onzes Vaderlands. I. Groningen 1773, p. 504, 508.

3) Lithologia Groningana. Groningae 1781. Voorrede p. 2, 3.

uitspraken, dat het vaderland dier zwerfblokken in Skandinavië te zoeken was. Deze zienswijze werd ook door anderen gedeeld, maar eerst na het verschijnen der verhandeling van J. F. L. HAUSMANN [1]) vond zij algemeen ingang. Men meende thans alléén nog te moeten uitmaken langs welken weg en door welke midddelen het vervoer had plaats gehad. Aan de mogelijkheid dat ook andere landen het hunne tot die steenen konden bijgedragen hebben, werd veel minder gedacht.

Eerst in het jaar 1844 meende W. C. H. STARING bij het onderzoek naar de geaardheid dier zwerfblokken te ontwaren dat, wat de rolsteenen van zandsteen en kwartsiet betreft, deze evenzeer gevonden werden in de Ardennen, in Marks- en Bergsland, aan den Harts en in Skandinavië [2]). Op zijne eerste geologische kaart heeft hij dan ook nog geene verdeeling van deze diluviale gronden voorgesteld [3]).

Twee jaren later maakte hij echter de opmerking, dat terwijl in Twente en in het oostelijke Salland, en waarschijnlijk op de geheele Veluwe, kwarts, roode en zwartachtige jaspis de hoofdmassa der zwerfsteenen uitmaakten, men bij het naderen van den Havelter Berg vóór Steenwijk, wanneer men van de Meppelsche zijde opstijgt, deze plotselijk door vuursteen vervangen vindt. Hetzelfde verschijnsel werd bij Steenwijk, het Steenwijkerwold en zelfs bij Vollenhove opgemerkt [4]). Dit feit deed hem er toe besluiten twee verschillende diluviale vormingen aan te nemen, n.l. eene „Vuursteenvloedvorming”, waarvan de oorsprong aan de Oostzee te zoeken was, en eene van de Ardennen afkomstige „Kwartsvloedvorming”.

In 1854 had STARING zijne denkbeelden gewijzigd. De naam van „Vuursteenvloedvorming” werd in dien van „Skandinavisch diluvium” veranderd, terwijl de „kwartsvloedvorming” niet meer als van de Ardennen afkomstig beschouwd werd en den naam verkreeg van „Rijn-diluvium”, waaronder tevens begrepen werden die tusschen Maas en Rijn gelegen afzettingen. De bezuiden de Lek gelegen gronden eindelijk, werden als „Maas-diluvium” beschouwd. Uitdrukkelijk werd er intusschen bijgevoegd: „Men moet echter uit de „namen geenszins afleiden dat alléén Scandinavië de bestanddeelen

1) Verhandelingen over den oorsprong der Graniet en andere primitieve Rotsblokken, die over de vlakten der Nederlanden en van het Noordelijk Duitschland verspreid liggen. Natuurk. Verhandelingen der Hollandsche Maatsch. van Wetensch. XIX Haarlem 1831, p. 341—349.

2) De Aardkunde en de Landbouw in Nederland. Zwolle 1844, p. 14.

3) Proef eener geologische kaart van de Nederlanden. Groningen 1844.

4) De Aardkunde van Salland en het Land van Vollenhove. Zwolle 1846, p. 8, 9, 53.

„zoude geleverd hebben voor het Noorden van Nederland, alléén de „Ardennen of de gebergten aan de tegenwoordige Maas voor het „eene zuidelijke en die van den Rijn voor het andere zuidelijke". [1])

Zes jaren later stelde STARING eene andere verdeeling voor, die hij als eene definitieve beschouwde. Terwijl de grenzen van het Skandinavisch en van het Maas-diluvium ongewijzigd bleven, werd het Rijn-diluvium tot het tusschen Maas en Rijn liggende gedeelte van Nederland teruggebracht. Voor het benoorden den Rijn en bezuiden de Vecht liggende gedeelte werd de naam van „gemengd diluvium" gebezigd, [2]) hetwelk dus de provinciën Overijsel, Gelderland, Utrecht, alsmede het Gooiland in de provincie Noord-Holland bedekt. Het wordt gekarakteriseerd door de aanwezigheid van zwerfblokken die afkomstig zijn van Skandinavië, van Hannover, van het gebergte dat den Rijn begrenst en van de Ardennen, maar STARING slaagde er niet in uit te maken welke gesteenten door den Rijn en welke door de Maas aangevoerd waren.

„Verreweg het grootste gedeelte der kwartsen, zandsteenen, pod„dingsteenen en leijen van die gedeelten van het diluvium welke „ten zuiden van het Skandinavische liggen, zijn afkomstig van de „Devonische gesteenten van den Rijn en de Ardennen". [3]) Evenmin mocht STARING er in slagen de herkomst der rolsteenen in het Maasdiluvium uit de Ardennen met zekerheid aan te toonen. „Het grind „en de keijen van het Maas-diluvium komen overeen met die der „Veluwe, met het gewichtig onderscheid evenwel, dat hierin hoege„naamd geen plutonische steensoorten voorkomen". [4])

Terwijl de uit Noord-Europa afkomstige zwerfsteenen gedurende de laatste tientallen van jaren met groote zorg onderzocht werden, hebben die welke uit de zuidelijke streken afkomstig zijn eene stiefmoederlijke behandeling ondervonden, hetgeen in hoofdzaak in de geaardheid dier steenen gelegen is. Feitelijk is de door J. LORIÉ gedane vondst van eene Rhynchonella Thurmanni, in de nabijheid van Wageningen, de eerste waardoor het voorkomen van een Ardennengesteente benoorden den Rijn *bewezen* werd en daarbij is het bijna tot op den huidigen dag gebleven [5]).

De moeielijkheid, de herkomst van uit de Ardennen afkomstige

[1]) Het eiland Urk volgens den Hoogleeraar HARTING en het Nederlandsche diluvium. Verhandel. uitgegeven door de Commissie belast met het vervaardigen eener geologische kaart van Nederland. II. Haarlem 1854, p. 167 m. kaart.

[2]) De Bodem van Nederland. II. Haarlem 1860, p. 54—56. Pl. I.

[3]) l. c. pag. 97.

[4]) l. c. pag. 96.

[5]) Contributions à la géologie des Pays-Bas. Archives Teyler (2) III. Haarlem 1887, p. 80.

gesteenten vast te stellen, is ten eerste daarin gelegen, dat zwerfblokken waarvan identische vertegenwoordigers in het Maas- en in het Rijn-gebied gevonden worden, buiten beschouwing behooren te blijven, omdat niet uitgemaakt kan worden uit welk gebied zij afkomstig zijn. Ten tweede is het Ardennen-gebergte voor het overgroot gedeelte zeer arm aan versteeningen, zoodat de kans, stukken daarvan onder de diluviale rolsteenen terug te vinden, gelijk aan nul is. Ten derde zijn sommige zeer karakteristieke gesteenten zooals de phyllieten veel te zacht, om aan de onder het transport ondervonden mishandelingen voldoenden weerstand te kunnen bieden. Toch blijft er nog, zooals de volgende regels zullen aantoonen, voldoend materiaal uit verschillende formatiën over, om het bewijs te leveren, dat aan de uit de Ardennen afkomstige zwerfblokken een niet onbelangrijk aandeel aan de samenstelling van het gemengde diluvium toekomt. [1])

Cambrische formatie. Het grootste gedeelte van de Ardennen is opgebouwd uit lagen, die tot het cambrium behooren, hetwelk oorspronkelijk door A. Dumont in drie etages nl. devillien, revinien en salmien verdeeld werd. [2]) Later werden, door J. Gosselet, [3]) de twee eerstgenoemde tot het devillo-revinien vereenigd, dat uit phyllieten, die met banken van donker zwartgrijze en blauwgrijze kwartsieten afwisselen, bestaat. Deze lagen vindt men vooral ontbloot bij Revin en Deville aan de oevers der Maas, bij Rocroi en Stavelot, alsmede bij Givonne benoorden Sedan. [4]) De genoemde kwartsieten zijn dikwijls in verschillende richtingen met dunne kwartsadertjes doortrokken en — waaraan zij vooral kenbaar zijn — zij bevatten dikwijls kleine kubi van pyriet, die somtijds min of meer in ijzerhydroxyde veranderd zijn. Nu en dan is het oorspronkelijke mineraal geheel verdwenen, zoodat slechts kubische indrukken overblijven. Mikroskopische beschrijvingen dezer kristallijne kwartsieten heeft men aan J. de Windt te danken, [5]) die echter éene karakteristieke eigenschap

---

[1]) In werkelijkheid zal dit aandeel nog zeer veel grooter zijn, omdat men algemeen aan het Rijn-gebied eene massa gesteenten, zooals witte kwartsieten en zandsteenen toeschrijft, zonder te bedenken, dat deze evenzeer in het Maas-gebied verspreid zijn.

[2]) Mémoire sur les terrains Ardennais et Rhénan-Mémoires de l'Acad.-roy. de Belgique XX. Bruxelles 1847, p. 8.

[3]) Esquisse géologique du nord de la France. Lille, 1880, p. 19.

[4]) Het is niet uit te maken welke vindplaatsen de diluviale zwerfblokken opgeleverd hebben. Gemakshalve zijn zij op de nevensgaande kaart als van Revin — de hoofdvindplaats — afkomstig voorgesteld.

[5]) Der Phyllit von Rimognes in den Ardennen. Tschermak's Mineralog. und Petrogr. Mitthlg. III. Wien. 1880, p. 533.

onvermeld laat, waarin zij groote overeenstemming met de phyllieten vertoonen. Wat deze laatsten betreft, E. GEINITZ heeft er het eerst op gewezen dat de ingesloten magnetiet- en pyriet-kristallen door eene zone van kwarts omgeven zijn, zoodat langgerekte lenzen ontstaan. [1]) Uit de wijze van vergroeiing van beide mineralen (en van de chloriet) had hij de gevolgtrekking gemaakt, dat zij *gelijktijdig* gevormd werden. Tegen deze theorie is A. RENARD opgekomen. Wel neemt ook hij de gelijktijdige vorming der magnetieten, resp. pyrieten met de overige gesteentemassa aan, maar de deze mineralen omgevende kwarts-zone beschouwt hij als van sekundairen oorsprong doordien tengevolge eener drukking aan weerskanten holten ontstonden, die alsdan door kwarts opgevuld werden. [2]) Vervormde pyrietkristallen van Rimognes had reeds A. DAUBRÉE beschreven. [3]) De waarnemingen bij andere gesteenten leidden tot dezelfde uitkomst. [4]) Te meer blijkt de sekundaire natuur van deze kwarts, wanneer men de pyriethoudende cambrische kwartsieten onderzoekt, omdat hier tevens het gesteente zelf uit dit mineraal is samengesteld. Men ontwaart nu in de preparaten, dat zich beide kwartsvormingen scherp van elkander onderscheiden. Die welke de pyriet omgeeft, is waterhelder, bevat slechts weinig insluitsels en bestaat uit stengels die loodrecht op de pyrietkristallen staan. Dezelfde struktuur komt tevens aan de individuen toe, waaruit de adertjes bestaan. L. DE DORDOLOT, die onlangs hetzelfde verschijnsel beschreven heeft, helt er toe over deze kwarts als chalcedoon te beschouwen. [5])

Aan de hand van deze gegevens was het niet moeielijk aan te toonen, dat aan zwerfblokken van dit gesteente eene groote verspreiding toekomt en het is te verwachten, dat in den loop der jaren nog veel meer vindplaatsen bekend zullen worden. Op dit oogenblik kan de aanwezigheid ervan op de volgende plaatsen geconstateerd worden.

---

[1]) Sur les relations lithologiques entre les roches considérées comme cambriennes des massifs de Rocroi, du Brabant et de Stavelot. Mém. cour. de l'Acad. roy. de Belgique LVI. Bruxelles 1898, p. 21, 68.

[2]) Recherches sur la composition et la structure des phyllides ardennais. Bull. du Musée roy. d'hist. nat. de Belgique. II. Bruxelles 1883, p. 134—135.

[3]) Etudes synthétiques de géologie expérimentale. I. Paris 1879, p. 443.

[4]) H. LORETZ. Ueber Transversalschieferung und verwandte Erscheinungen im thüringischen Schiefergebirge. Jahrbuch der k. preuss. geolog. Landesanstalt für 1881. Berlin 1882, p. 283—289.

HANS REUSCH. Bömmelöen og Karmöen met omgivelser. Kristiania 1888, p. 69, 70.

ALFR. HARKER. On „Eyes" of Pyrites and other Minerals in Slate. Geolog. Magazine (3) VI. London 1889, p. 396, 397.

[5]) Quelques observations sur les cubes de pyrite des quartzites reviniens. Ann. Soc. géolog. de Belgique. XXXI. Liége 1903—04. Mém. p. 505.

1. Provincie Utrecht: spoorweg-insnijding nabij Rhenen aan de Lek, Darthuizer Berg, zandkuil ten N. van Rijsenburg, spoorweg-insnijding te Maarn (zeer gewoon), heide bij de piramide van Austerlitz, bij Zeist, Heidebosch bij Huis ter Heide tusschen de stations de Bilt en Zeist, achter Houderinge bij de Bilt, Soester Berg.

2. Provincie Noord-Holland: Hilversum en de zanderij ten N. van Larenberg.

3. Provincie Gelderland: heide bij Epe, Bennekom bij Wageningen, Eerbeek bij Dieren, omstreken van Eibergen op verschillende punten, Borculo, Groenlo en Hettenheuvel bij Doetichem.

4. Provincie Overijsel: Heriker Berg bij Markelo.

Het spreekt van zelf dat dergelijke zwerfsteenen bezuiden den Rijn in nog veel grooter getale verwacht moeten worden en inderdaad zijn dergelijke kwartsieten in het Maas-dilivium in België sinds langen tijd bekend. In de provincie Limburg behooren zij eveneens tot de meest gewone zwerfblokken. ALPH. ERENS vond er één, die niet minder dan 3 M. hoog, 2,6 M. lang en 0,6 M. breed was [1]) Volgens denzelfden schrijver zijn zij ook in de provincie Noord-Brabant zeer verpreid, hoewel zij aldaar slechts bij uitzondering die grootte bereiken als in Limburg. J. LORIÉ vond nog dergelijke rolsteenen op de Mooker Heide, en op de Schaiksche Heide, maar verder ook in Zuid-Holland op het strand de Springer op Goedereede en bij Rockanje op het eiland Voorne.

„Porphyroïden." Het beste bewijs voor het enorme vervoer van rotsmassa's dat van uit de Ardennen moet plaats hebben gehad, leveren de zoogenaamde porphyroïden. Deze zijn beperkt tot het gebied tusschen Revin en Deville, alwaar zij, vooral nabij Laifour en Mairus, smalle gangen van 0.1 tot 20 M. breedte, konkordant tusschen de lagen van het devillo-revinien vormen. Men kent er slechts een 17-tal vindplaatsen van dit uitermate karakteristiek gesteente [2]). In een blauwgrijze, veelal grijsachtige grondmassa vindt men verspreide porfierische individuen van blauwachtig kwarts en van veldspaat. Wegens de eigenaardige liggingsverhouding en de somtijds schieferachtige struktuur, werd dit gesteente door tal van onderzoekers tot de kristallijne sediment-gesteenten gerekend, terwijl anderen den eruptieven oorsprong bepleitten. Vooral CH. DE LA VALLÉE POUSSIN en A. RENARD, die de meest uitvoerige beschrijving hebben

---

[1]) Recherches sur les formations diluviennes du sud des Pays-Bas. Archives Teyler (2) III. 6ème partie. Haarlem 1891, p. 23.

[2]) J. GOSSELET. L'Ardenne. Paris 1888, p. 86.

geleverd, waren de eerste meening toegedaan [1]), terwijl het door BARROIS, DAUBRÉE, GOSSELET, VON LASAULX e. a. terecht als kwartsportier beschouwd werd, met welke meening zich ten slotte ook A. RENARD vereenigd heeft.

Niettegenstaande aan deze porphyroïden slechts een minimaal aandeel in de samenstelling van het Ardennengebergte toekomt, worden zij in diluviale afzettingen zeer dikwijls gevonden. In België werden zij slechts door G. DEWALQUE in de nabijheid van Luik opgemerkt [2]), zoodat het schijnt dat er weinig op gelet is [3]), want ALPH. ERENS vermeld ze uit niet minder dan 15 grindgroeven in de omstreken van Maastricht, daaronder een blok van 0,6 M. lengte en 0,5 M. dikte. De meest oostelijke vindplaats was Simpelveld [4]). Kort geleden werden mij nog door den heer L. RUTTEN een aantal stukken uit de omgeving van Sittard gebracht. In de provincie Noord-Brabant komen dergelijke zwerfsteenen volgens ERENS zeldzamer voor o.a. bij Mook [5]). J, LORIÉ merkte een rolstuk tusschen Bladel en Postel op.

Benoorden den Rijn werden zij gevonden in de spoorweginsnijding bij Rhenen, in de spoorweginsnijding bij Maarn (hier o.a. een blok van meer dan $^1/_8$ M. middellijn) en op den Soester Berg in de provincie Utrecht. In Gelderland werd een stuk bij Eibergen gevonden en eindelijk merkt ERENS op, dat hij in het Geologisch Museum te Leiden een stuk afkomstig van Overijsel zag. Helaas wordt de nauwkeurige vindplaats door hem niet vermeld [6]).

2. *Carbonische formatie.* FERD. ROEMER beschreef eenige uit het Gooiland bij Hilversum afkomstige stukken van zwarte kolenkalk, die hij, door de tusschenkomst van STARING had kunnen onderzoeken. Zij bevatten *Productus striatus* Fisch. en hij meende dat zij afkomstig waren uit de kolenkalk in het gebied tusschen Aken en Stolberg [7]).

Daar tegenover betoogde STARING hunne herkomst van Visé aan de Maas in België, wegens de overeenstemming met de aldaar optre-

---

1) Mémoire sur les caractères mineralogiques et stratigraphiques des roches dites plutoniennes de la Belgique. Mémoires cour. etc. de l'Acad. roy. de Belgique XL. Bruxelles 1876, p. 237—247 (ook Zeitschr. d D. geol. Ges. 1876, p. 750—769).

2) Prodrome d'une description géologique de la Belgique. Bruxelles et Liége 1868, p. 237.

3) Zoo vond J. LORIÉ verschillende stukken bij Lancklaer aan de Zuid-Willemsvaart.

4) Note sur les roches cristallines recueillies dans les dépôts de transport dans la partie méridionale du Limbourg hollandais. Ann. de la Soc. géolog. de Belgigue. XVI. 1888—89. Liége. Mém. p. 417—420.

5) Recherches sur les formations diluviennes du sud des Pays-Bas. Archives Teyler (2) III. 6ième partie. Haarlem 1891, p. 23, 33.

6) Recherches sur les formations diluviennes. l. c. pag. 67.

7) Ueber Holländische Diluvial-Geschiebe. Neues Jahrb. f. Mineralogie. 1857, p. 389.

dende kalksteen en haar geringe verspreiding in Westfalen [1]). Wat de kolenkalk van Ratingen, ten N.W. van Dusseldorf betreft, deze had wel naar Nederland vervoerd kunnen worden, maar aangezien deze de genoemde Productus niet bevat [2]), zoo blijft zij buiten beschouwing. In het gebied van Stolberg en Aken komt daarentegen Productus striatus wel voor [3]), behoort echter evenals andere versteeningen tot de groote zeldzaamheden [4]). De waarschijnlijkheid van een transport van een dier exemplaren naar het Gooiland wordt aldus 1 : ∞. Te Visé in België zijn zij echter, zooals STARING reeds opmerkte, vrij gewoon [5]), zoodat de bovenvermelde stukken waarschijnlijk daarvandaan afkomstig zullen zijn.

Verder noemt ROEMER op Goniatites sphaericus Mart. (Glyphioceras sphaericum), waarvan een exemplaar bij Holten in Overijsel gevonden werd en waarvan hij de herkomst uit het Roer-dal bepleit. Dit fossiel wordt echter ook te Ratingen en eveneens te Visé gevonden, zoodat aangaande zijnen oorsprong niets met zekerheid te zeggen valt. Het mag intusschen niet onvermeld gelaten worden, dat in 1899 mij door Dr. E. COLLINS een vrij goed, slechts een weinig gerold exemplaar gebracht werd, dat in het grind — hoogstwaarschijnlijk uit de Lek afkomstig — in een tuin te Utrecht gevonden werd.

In de spoorweginsnijding bij Maarn, oostelijk van Driebergen, vond ik in 1893 een blok crinoïden-kalksteen niet minder dan 97 K.G. wegende. In diezelfde insnijding werden herhaaldelijk ook stukken van dichte, zwarte kalksteen opgemerkt. Stukken van een fraaie crinoïden-kalksteen werden in 1895 op het buitengoed Houderinge, nabij De Bilt, uit ca. 1 M. diepte opgedolven. Andere zwarte — en daarnaast grijze — dichte kalksteenen werden ook in eene spoorweginsnijding halverwege tusschen de stations De Bilt en Soest opgemerkt. Een groote verspreiding komt dus aan dergelijke gesteenten in het door ons bedoelde gebied niet toe. De oorzaak zal in hoofdzaak hierin gelegen zijn, dat het diluvium in deze streken meer zanderig is, waardoor de atmospherische wateren, die de kalksteen langzamerhand oplossen, gemakkelijker toegang verkrijgen. Om die

---

1) De Bodem van Nederland. II. Haarlem 1860, p. 96.

2) H. VON DECHEN. Erläuterungen zur geologischen Karte des Rheinlandes und der Provinz Westfalen. II. Bonn 1884, p. 216.

3) H. VON DECHEN. l. c. pag. 211.

4) In het gebied van Aken werd zij niet eens door C. DANTZ gevonden. (Der Kohlenkalk in der Umgebung von Aachen. Zeitschr. d. D. geolog. Ges. XLV. Berlin 1893. p. 611).

5) L. G. DE KONINCK. Recherches sur les animaux fossiles. 1ère partie. Monographie des genres Productus ot Chonetes. Liége 1847. p. 30.

redenen vindt men dergelijke zwerfsteenen ook in de provinciën Noord-Brabant en Limburg, alsmede in de Campine minder verspreid. A. Erens vond crinoïden-kalksteen nabij Oudenbosch, [1]) É. Delvaux kolenkalk in eene grindgroeve te Gelieren bij Genck [2]) en J. Lorié te Smeermaes en Lancklaer aan de Zuid-Willemsvaart.

De oorspronkelijke vindplaats, of vindplaatsen, van de bovenvermelde kalksteenen is niet met voldoende zekerheid vast te stellen. Crinoïden-kalksteenen komen toch in het gebied van Aken en Stolberg [3]) en in het Maasdal, vooral in de omstreken van Dinant in talrijke lagen voor. [4]) Hier is dan ook in de eerste plaats de plaats van herkomst te zoeken. In ieder geval werden zij langs de Maas vervoerd, want het gebied van Aken-Stolberg wordt door de Geul, de Inde en de Worm ontwaterd, die allen in die rivier uitmonden.

Ten slotte noemt Roemer in zijn verhandeling nog stukken van kiezellei (phthaniet) op, die nabij Ootmarsum in Overijsel gevonden werden en die hij voor afkomstig uit de culm-lagen aan den Beneden-Rijn houdt. Dit is zeer wel mogelijk, maar voorzeker zijn dergelijke gesteenten niet minder verspreid in het Maasdal.

Juraformatie (*Oxford*). Zooals boven reeds opgemerkt werd, vond J. Lorié in de zanderij van den Wageninschen berg (Gelderland) een stuk bruingele zanderige klei met eene voortreffelijk bewaarde Rhynchonella Thurmanni Voltz, die geheel overeenkomt met exemplaren van Vieil-Saint-Rémy ten Zuid-Westen van Mézières in het departement der Ardennen. [5]) Het is in ons gebied de eenige vondst

---

[1]) Recherches sur les formations diluviennes l. c. pag. 67.

[2]) Les anciens dépôts de transport de la Meuse, appartenant à l'assise moséenne observés dans les ballastières de Gelieren près Genck en Campine. Ann. Soc. géol. de Belgique XIV. 1886—87. Liége 1887, Mém. p. 103.

Alwaar het optreden, evenals dit te Maarn, door hem voor „accidentelle" gehouden werd.

[3]) J. Beissel. Ueber Struktur und Zusammensetzung des Kohlenkalks in der Umgebend von Aachen. Verhandl. naturh. Vereins Rheinl. u. Westf. XXXIX. Bonn 1882. Corresp. Bl. p. 92.

[4]) Ed. Dupont. Notice sur les gîtes de fossiles du calcaire des bandes carboniféres de Flourens et de Dinant. Bull. Acad. roy. de Belgique (2) XII Bruxelles 1861 p. 293.

Ed. Dupont. Essai d'une carte géologique des environs de Dinant l. c. (2) XX. 1865. p. 621, 622, 629.

Ed. Dupont. Carte géologique des environs de Dinant. Bull. Soc. geol. de Fr. (2) XXIV. Paris 1866—67 p. 672, 673.

Ed. Dupont et Michel Mourlon, Explication de la feuille de Dinant. Musée d'hist. nat. de Belgique. Service de la carte géolog. du Royaume. Bruxelles 1883, p. 9, 26, 33, 34, 53 et passim.

[5]) Contributions à la geologie des Pays-Bas. Archives Teyler (2) III. Haarlem 1887, p. 10.

gebleven, terwijl in het diluvium van Zuid-Limburg en van Noord-België bij herhaling jura-versteeningen opgemerkt worden. Reeds J. T. BINKHORST VAN DEN BINKHORST maakt daarvan melding. [1])

FR. SEGHERS ontdekte eene Rhynchonella en een fragment van een ammoniet te Genck. [2]) In de nabijheid daarvan, te Gelieren, vond E. DELVAUX dikwijls stukken van de „calcaire à Chailles" [3]). C. MALAISE beschrijft verkiezelde Nerinea van Rothem en een Isastraea van Jambez bij Namen. [4]) Eenige versteeningen werden door A. ERENS opgenoemd. [5]) Eindelijk werd door E. VAN DEN BROECK een gele oolieth tusschen de rolsteenen van de Maas gevonden en hierbij mogen ook vermeld worden de eigenaardige kiezeloolieten, die op het Maasplateau verspreid en waarschijnlijk uit de jura-formatie afkomstig zijn. [6]) Benoorden den Rijn werd daarvan nog niets waargenomen, maar wel bij gelegenheid eener putboring te Mariëndaal bij Grave door J. LORIÉ. [7]) Eenige weken geleden vond de heer L. RUTTEN, een keitje in het diluvium van Kollenberg bij Sittard.

Tertiairformatie (*Eoceen*). Zeer opmerkelijk zijn de berichten aangaande het voorkomen van rolsteenen met verkiezelde exemplaren van *Nummulina laevigata* Lam. FERD. ROEMER heeft een dergelijk stuk afkomstig van Holten in Overijsel beschreven, maar meende, dat het slechts „toevallig" tusschen de diluviale zwerfsteenen geraakt was [8]). STARING noemde een paar dergelijke afgeronde hoornsteenbrokken op, die op de Hellendoornsche hoogte en op de Steenshul bij Oldebroek gevonden werden en waarvan hij den oorsprong in de Alpen? zocht. „Waren deze beide voorbeelden niet bekend, dan zou „men eerder aan de zoo dikwijls plaats hebbende verwarring van voor-

---

[1]) Esquisse géologique et paléontologique des couches crétacées du Limbourg. Maastricht 1859. p. 7.

[2]) Ann. de la Soc. malacolog. de Belgique X. Bruxelles 1875. Bull. p. XXXIV.

[3]) Les anciens dépôts de transport de la Meuse, appartenant à l'assise moséenne observés dans les ballastiéres de Gelieren près Genck en Campine. Bull. Soc. géolog. de Belgique XIV. 1886/87. Liége. 1887. Mém. p. 102.

[4]) Sur quelques fossiles du diluvium. Ann. Soc. malacolog. de Belgique X. Bruxelles 1875. Bull. p. IV.

[5]) Note sur les roches cristallines l. c. pag. 413.

[6]) E. VAN DEN BROECK. Les cailloux oolithiques des graviers tertiaires des hauts plateaux de la Meuse. Bull. Soc. belge de Géologie III. Bruxelles 1890 p. 404—412.

X. STAINIER Origine des cailloux oolithiques des couches à cailloux blancs du bassin de la Meuse. Ann. Soc. géolog. de Belgique XVIII. 1890—92, p. CV, 92.

E. VAN DEN BROECK. Coup d'oeil synthétique sur l'Oligocène belge. Bull. Soc. belge de Géologie VII. Bruxelles 1893 p. 25, 266.

[7]) Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen, Verhandel. K. Akademie v. W. 2de sectie. VI, N. 6. Amsterdam 1899, p. 33.

[8]) Ueber Holländische Diluvial-Geschiebe. Neues Jahrb. f. Min. 1857, p. 392.

„werpen in verzamelingen gelooven, en deze houden voor steenen die „in den omtrek van Brussel zijn opgeraapt [1])". K. MARTIN [2]) en J. LORIÉ [3]) meenen dan ook dat zij uit dit gebied afkomstig zijn, waarbij echter niet in het oog gehouden werd, dat vast nummulieten-gesteente aldaar ten eenenmale onbekend is [4]). De oorsprong daarvan is veel verder te zoeken. J. GOSSELET heeft de oorspronkelijke vindplaats van dergelijke „silex à Nummulites" reeds in 1863 bekend gemaakt, maar eerst later beschreven [5]). Zij zijn nl. zeer verspreid in het arrondissement d'Avesnes, in het departement du Nord, meer bepaaldelijk in de omstreken van Trélon [6]), waar zij wegens hunne hardheid veelvuldig als materiaal voor de straatwegen gebezigd worden.

Later werden talrijke brokstukken ook in België gevonden, vooral op hoogvlakte gelegen tusschen Maas en Sambre, zooals in de omstreken van Silenrieux, Sivry, Clermont enz., alsmede in meer westelijk gelegen streken [7]).

De tweede vraag betreft de bepaling van het tijdperk waarin de Ardennen-gesteenten naar de terreinen, die thans benoorden den Rijn gelegen zijn, werden afgevoerd. Het valt niet meer te betwijfelen, dat dit transport vóór de komst der skandinavische zwerfsteenen plaats heeft gehad, zooals STARING reeds ten opzichte der Rijnsche gesteenten veronderstelde. In de spoorweginsnijdingen van Maarn en van Rhenen liggen de gesteenten van verschillende herkomst broeder-

---

[1]) De Bodem van Nederland. II. Haarlem 1860, p. 89.

[2]) Niederländische und Nordwestdeutsche Sedimentärgeschiebe. Leiden 1878, p. 37.

[3]) Les métamorphoses de l'Escaut et de la Meuse. Bull. Soc. belge de Géologie, IX. 1895 Bruxelles 1895—96, Mém. p. 60.

[4]) E. VAN DEN BROECK. A propos de l'origine des Nummulites laevigata du gravier de base du Laekénien. Bull. Soc. belge de Géologie. XVI. 1902. p. 580.

[5]) De l'extension des couches à Nummulites laevigata dans le nord de la France. Bull. Soc, géolog. de la France (3) II. 1873—74. Paris 1874, p. 51—58. Zie ook Ann. Soc. géol. du Nord. I. 1870—74. Lille, p. 36.

[6]) Compte-rendu de l'excursion du 7 Septembre [1874] à Trélon l. c. pag. 681. Leriche. L'Eocéne des environs de Trélon. Ann. Soc. géol. du Nord. XXXII. Lille 1903. p. 179.

[7]) MICHEL MOURLON. Sur les amas de sable et les blocs de grès dissiminés à la surface des collines famenniennes dans l'Entre-Sambre-et-Meuse. Bull. Acad. roy. de Belgique (3) VII. Bruxelles 1884, p. 301—303.

A. RUTOT. Sur l'âge de grés de Fayat. Bull. Soc. belge de Géologie I, 1887, p. 47.

L. BAYET. Première note sur quelques dépôts tertiaires de l'Entre-Sambre-et-Meuse. Bull. Soc. belge de Géologie X, 1896. Bruxelles 1897—99 p. 139—140.

G. VELGE. De l'extension des sables éocènes laekéniens à travers la Hesbaye et la Haute Belgique. Ann. Soc. géolog. de Belgique, XXV, 1897—98. Liége, p. CLXV.

A. BRIART. Notice descriptive des terrains tertiaires et crétacés de Entre-Sambre-et-Meuse. Ann. Soc. géolog. de Belgique XV. 1887—88, p. 17.

lijk bijeen en door elkander, zoodat zij tezamen en tegelijk ter plaatse, waar zij zich thans bevinden, aangebracht werden. De richting van het transport was, zooals uit de gedaante der frontmoraine blijkt, uit het Noordoosten. De rolsteenen, die tegenwoordig aan de oppervlakte gevonden worden, behooren tot dezelfde vorming en werden, voor zoover dit nog niet het geval was, langzamerhand door water en wind blootgelegd. De bovengenoemde zwerfsteenen moeten derhalve oorspronkelijk veel verder naar het Noorden en naar het Oosten gedreven zijn, dan tot die plaatsen, waar zij zich tegenwoordig bevinden, omdat zij door den naderenden baltischen ijsstroom gegrepen en met het materiaal van diens moraine medegesleept werden. Het tijdperk van het vervoer der Maas- en Rijngesteenten is dientengevolge te stellen in het begin van het hoofdijstijdperk (Saxonian).

Veel moeilijker valt het daarentegen uit te maken door welke middelen dit vervoer, waarvoor alléén een rivier of een gletscher in aanmerking komen kan, plaats vond. Het denkbeeld dat al de genoemde steenen door de Maas benedenwaarts zouden gebracht zijn, stuit op groote bezwaren. Wanneer wij de vondsten van Ardennengesteenten op de stranden van Goedereede en Voorne — van die in Suffolk (Engeland) niet eens te spreken — buiten beschouwing laten, dan blijft er nog een uitgestrekt terrein van 105 K.M. lengte (van Utrecht tot Eibergen), waarover die zwerfsteenen waaiervormig uitgespreid liggen. De Maas moest dan eertijds een groot mondingsgebied gehad hebben. Een nog grooter bezwaar is, dat onder dit transport de toenmalige Rijn (thans IJsel) overschreden moest zijn, aangezien de zwerfsteenen ten Oosten daarvan (Doetichem, Eibergen, Markelo) gevonden worden. Eindelijk zijn er blokken, die veel te omvangrijk zijn, om door een rivier op grooten afstand vervoerd te kunnen worden, daargelaten dat sommigen niet eens gerold zijn, hetgeen eveneens tegen een transport door stroomend water pleit.

Ten einde die bezwaren duidelijk in het licht te stellen, mogen vooreerst eenige voorbeelden uit de provincie Limburg en uit de Campine aangehaald worden. A. Erens vond in de omstreken van Maastricht talrijke groote brokken van cambrische kwartsieten, waarvan er één 3 M. hoog, 2,6 M. lang en 0,6 M. breed was, hetgeen een gewicht van ongeveer 12400 K.G. uitmaakt. [1]) Nog bedenkelijker is het met de zandsteenblokken in het diluvium der Campine gesteld. É. Delvaux merkte te Holsteen-Molenheide, nabij Zonhoven in de omstreken van Hasselt, exemplaren op van 4 à 36 kubieke meters,

[1]) Note sur les roches cristallines l. c. p. 412, 417. De heer L. Rutten deelde mij mede dat in de omstreken van Sittard dergelijke blokken eveneens een middellijn van ± 3 M. bereiken.

dus 10600 à 95400 K.G. wegende. [1]) Zij werden door hem als uit eene eoceene vorming en wel als behoorende tot de etage van het landénien beschouwd. Zijne meening, dat zij oorspronkelijk de hoogvlakte der Ardennen in 672 M. bedekten, alwaar Ch. Barrois dergelijke massa's het eerst ontdekt had, [2]) is echter niet zonder tegenspraak gebleven. E. van den Broeck hield de zandsteenblokken eerst voor triadisch, [3]) daarna voor oligoceen, [5]) maar eindelijk liet hij het in het midden of zij al dan niet oligoceen, mioceen of plioceen waren, stellig echter niet eoceen. [4]) G. Dewalque beschouwde hen als mioceen,[6]) terwijl O. van Ertborn den oorsprong in pliocene vormingen, [7]) meer bepaaldelijk in het diestien zocht, [8]) maar dat zij thans als de overblijfselen van een „delta caillouteux" beschouwd moeten worden. [9]) M. Mourlon is daarentegen van meening, dat zij in de nabijheid van hun tegenwoordige vindplaats, door het samenbakken van het „sable de Moll", ontstaan zijn, [10]) hetgeen reeds daarom onaannemelijk is, omdat dergelijke blokken in het diluvium van Maastricht, waar dit zand ontbreekt, gevonden worden [11]).

J. Gosselet vergelijkt dit gesteente met de bruinkool-kwartsieten in het Rijn-gebied en houdt het voor mogelijk — hetgeen ook zeer aannemelijk is — dat zij oligoceen zijn [12]). In ieder geval bestaat er weinig verschil van meening, dat uitgebreide tertiaire lagen het

---

[1]) Description sommaire des blocs colossaux de grès blanc cristallins provenant de l'étage landénien supérieur ..... en différents points de la Campine limbourgeoise. Ann. Soc géolog de Belgique XIV. 1886—87. Liége 1887. Mém. p. 117—130.

[2]) Sur l'étendue du système tertiaire inférieur dans les Ardennes. Ann. Soc. géol. du Nord. VI. Lille 1879, p. 371.

[3]) Ann Soc. roy. malacolog. de Belgique XVI. Bruxelles 1880. Bull. p. LXXIV.

[4]) Note préliminaire sur le niveau stratigraphique de la Belgique et de la région d'origine de certains des blocs de grès quartzeux de la Moyenne et de la Basse-Belgique. Bull. Soc. belge de Géologie IX. 1895. Bruxelles Proc. verb. p. 94—99.

[5]) Les grès erratiques du sud du Démer et dans la région de Heurck. Bull. Soc. belge de Géologie XV. 1901. Bruxelles 1902. Proc. verb. p. 628.

[6]) Ann. Soc. géolog. de Belgique. XIV. 1886—87. Liége 1887. Bull. p. 18.

[7]) Le Quaternaire dans le sud de la Belgique Bull. Soc. belge de Géolog. XV. 1901. Proc. verb. p. 662.

[8]) Quelques mots au sujet des divers niveaux gréseux du tertiaire supérieur dans le nord de la Belgique. l. c. pag. 632.

[9]) Contribution à l'Étude des Étages rupélien, boldérien, diestien et poederlien, l. c. XVI. 1902. Mém. p. 65.

[10]) Compte rendu de l'excursion géologique en Campine les 23, 24 et 25 septembre. l. c. XIII. 1899. Mém. p. 205, 213, 214.

[11]) Alph. Erens. Note sur les roches cristallines l. c. Pl. XIII.

[12]) L'Ardenne. Paris 1888, p. 833.

Ardennengebergte bedekt hebben, zooals dit door M. Lohest [1]), X. Stainier [2]), J. Cornet [3]) en anderen betoogd werd.

Wanneer wij de aanwezigheid van een gletscher in de Ardennen gedurende het tweede ijstijdperk bepleiten, willen wij voorop stellen, dat de beste kenner van het gebergte, J. Gosselet, dienaangaande opmerkt: ,,on n'en trouve aucun indice sérieux" [4]). De aanwijzingen zijn inderdaad gering, Het eerst werd de aandacht op dit punt door Fr. van Horen gevestigd, die, tijdens de ontgravingen ten behoeve van den spoorweg van Tirlemont naar Jodoigne nabij Bost, blokken van Ardennen-kwartsieten vond, die strepen vertoonden, welke werkelijk overeenkomen met gletscherkrassen. Van Horen meende echter niet tot de vroegere aanwezigheid van een gletscher te mogen besluiten [5]). Een jaar later werden door C. Malaise soortgelijke verschijnselen ontdekt op kwartsietblokken nabij de oevers van de Grande Geete in de nabijheid van de vroegere abdij Ramez-les-Jochelette, gelegen op 10 K.M. afstand van Bost [6]). G. Dewalque meende echte gletscherkrassen ontdekt te hebben op kwartsietblokken in het dal van de Amblève nabij Stavelot op het ,,Hohe Venn" [7]). E. Delvaux heeft deze onderling bijna horizontaal verloopende krassen eveneens gezien, maar houdt het er voor dat zij ontstaan zijn door een ,,torrent entraînant et roulant pêle-mêle des sables et des cailloux." [8]). Eindelijk heeft G. Dewalque nog reuzenketels ten Zuiden van Stavelot, op weg naar Somagne, ontdekt, wier vorming aan de gletscherwateren toegeschreven wordt [9]). Op verdere nasporingen in die richting heeft het zeker geen gunstigen invloed kunnen uitoefenen, dat men in België allerhand verhevenheden en

---

1) Les depôts tertiaires de la haute Belgique. Ann. Soc. géolog. de Belgique XV. Liége 1887—88. Mém. p. 59.

2) Le grès blanc de Maizeroul. Ann. Soc. géolog. de Belgique XVIII. Liége 1890—91. Mém. p. 61.

3) Etude sur l'Évolution des Rivières belges. Ann. Soc. géol. de Belgique XXXI. 1903—04. Mém. p. 317, 355.

4) L'Ardenne, p. 843.

5) Note sur quelques points relatifs à la géologie des environs de Tirlemont. Bull. Acad. roy. de Belgique (2) XXV. Bruxelles 1868, p. 645, 664; 1 Pl.

6) Roches usées avec cannelures de la vallée de la grande Geethe. l. c. (2) XXVII, 1879, p. 682—685.

7) Sur la présence de stries glaciaires dans la vallée de l'Amblève. Ann. Soc. géolog. de Belgique. XII. 1884—85. Liège. 1885. Bull. p. 157—158.

8) Note succincte sur l'excursion de la Societé géologique à Spa, Stavelot et Lammersdorf en août-septembre 1885. Ann. Soc. roy. malacol. de Belgique XX. Bruxelles 1885, Mém. p. 19.

9) Marmites de géants près de Stavelot. Ann. Soc. géol. de Belgique. XXV. 1897—98, p. CXXXVIII.

strepen als pseudoglaciaal heeft beschreven, die men elders met een dergelijken naam nauwelijks zoude bestempelen, omdat zij in 't geheel niet op gletscherkrassen gelijken [1]).

Het bestaan van een zoo gering aantal van positieve kenmerken laat zich echter geredelijk verklaren. Afgezien daarvan, dat nog nooit een grondig onderzoek in die richting ingesteld werd, ontmoeten wij in de Ardennen zelf de meest ongunstige toestanden. De dichte bosschen, de venen en heidevlakten maken de oppervlakte der gesteenten, waarvan buitendien slechts de hardere lagen geschikt zijn sporen te bewaren, voor het onderzoek weinig toegankelijk. Dat verder aan de wanden der dalen en op het Maasplateau niet meer sporen gevonden worden, komt daarvandaan, dat gedurende den tijd, die op het terugtrekken van den noordschen gletscher volgde, de Maas een waterstand van meer dan 200 M. boven zee bereikte, zoodat zij niet alleen het geheele dal opvulde, maar tevens over het Maasplateau heen stroomde en de door den gletscher achtergelaten sporen vernietigde.

De terrassen, welke hare rolsteenen bewaard hebben, toonen dit ten duidelijkste aan [2]). Trouwens aan den Rijn en diens zijrivieren heeft zich precies hetzelfde voorgedaan. Die wateren hebben onder het vervoer van zand en kleine rolsteenen de door den gletscher op de rotsen achtergelaten sporen grootendeels moeten uitvegen [3]).

---

[1]) X. Stainier. Stries pseudo-glaciaires en Belgique. Bull. Soc. belge de Géologie X. Bruxelles 1896. Pr. verb. p. 212—216.

E. van den Broeck. Contributions à l'étude des phénomènes d'altérations dont l'interprétation erronée pourrait faite croire à l'existance de stries glaciaires. l. c. XIII. 1899. Mém. p. 323—334. Pl. XX.

G. Simoens. Sur une roche présentant des stries pseudo-glaciaires en Condroz. l. c. Pr. verb. p. 222—223.

[2]) É. Dupont et M. Mourlon. Explication de la feuille de Dinant. Bruxelles 1883, p. 100.

A. Rutot. Résultats de quelques explorations dans le Quaternaire de la Meuse. Bull. Soc. belge de Géologie. XIV. Bruxelles 1900. Pr. vorb. p. 259, 260.

X. Stainier. Le cours de la Meuse depuis l'ère tertiaire l. c. VIII. 1894 Mém. p. 84. Pl. VII.

E. van den Broeck. Coup d'oeil synthétique sur l'Oligocène belge et les observations sur le Tongrien supérieur du Brabant l. c. VII. 1893, p. 255, 256, 266.

E. van den Broeck. Exposé sommaire des observations et découvertes stratigraphiques et paléontologiques faites dans les dépôts marins et fluvio-marins du Limbourg pendant les années 1880—81. Ann. Soc. roy. malacolog. de Belgique XVI, Bruxelles 1881. Bull. p. CXXV—CXLII.

[3]) Men zoude ook aan een transport der blokken door middel van ijsschotsen kunnen denken, maar M. Lohest heeft op overtuigende wijze aangetoond, dat deze niet in staat zijn eene belangrijke verplaatsing tot stand te brengen. Hij komt dan ook tot het besluit, dat onder de tegenwoordige klimatische toestanden geen ver-

Een gletscher laat echter ook andere getuigen zijner werkzaamheid achter en men zoude o. m. moeten verwachten, dat in de laagvlakte nog overblijfselen van de morainewallen gevonden moesten worden. Het ontbreken daarvan is echter daaraan toe te schrijven, dat de groote baltische ijsstroom verder naar het Zuiden doorgedrongen is en ook die getuigen vernield heeft. Aangezien een dergelijk voordringen vaak ontkend werd, blijkt de noodzakelijkheid de verspreiding van Skandinavische erratica in de provinciën Limburg en Noord-Brabant, alsmede in de Campine, na te gaan.

J. A. DE LUC merkte reeds in 1778 zwerfblokken van graniet tusschen Postel en Alfen, alsmede bij Lommel en Helchteren op [1]). Daarna heeft J. J. D'OMALIUS D'HALLOY de aandacht op de vele blokken van graniet en andere „primordiale" gesteenten, die op de heidevlakten van de Campine gevonden worden, gevestigd. „La „quantité de ces blocs doit être été immense; car quoiqu'on „fasse un grand usage pour paver les rues, ainsi que pour faire „des jetées le long de la mer et des rivières, on en voit beaucoups „dans les bruyères". [2]) En ENGELSPACH—LARIVIÈRE laat niet achterwege te vermelden, dat die granietblokken den omvang van kubieke meters bereiken. [3]) Weinige jaren later deelde J. G. S. VAN BREDA het vinden van twee rolsteenen van graniet onder den bodem van Maastricht mede, waaraan hij de zeer juiste opmerking vastknoopt, dat deze *later* dan de uit de Ardennen afkomstige steenen aangebracht zijn [4]). Evenzoo gaf hij reeds bericht van de granietblokken, die in de nabijheid van Oudenbosch in Noord-Brabant gevonden worden [5]). STARING meende dat deze zwerfsteenen, „door het een of ander toeval" derwaarts vervoerd werden [6]), hoewel kort te voren NORBERT DE WAEL te Weelde, 10 K.M. ten NNO. van

---

klaring voor het vervoer der kwartsietblokken uit de Ardennen gevonden wordt. (Sur le transport et le déplacement des cailloux volumineux de l'Amblève. Ann. Soc. géol. de Belgique. XVIII. Liége 1890—91. Bull. p. CVII—CIX).

1) Lettres physiques et morales sur l'histoire de la terre et de l'homme. IV. Paris et La Haye 1779, p. 54, 57.

2) Mémoires pour servir à la description géologique des Pays-Bas, de la Flandre et de quelques contrées voisines. Namur. 1828, p. 204, 205.

3) Considérations sur les blocs erratiques et roches primordiales Bruxelles. 1829 (fide P. COGELS. Ann. Soc. roy. malacolog. de Belgique. XVI. 1881, Bull. p. LIV).

4) Natuurk. Verhandel. van de Holl. Maatsch. v. Wetensch. XIX. Haarlem 1831, p. 390.

5) De grootste ervan had oorspronkelijk een gewicht van ± 5300 K.G. (V. BECKER Het zwerfblok van Oudenbosch en zijne omgeving. Studiën op Godsdienstig, Wetensch. en Letterk. Gebied. XXX. Utrecht. 1888, p. 25).

6) De bodem van Nederland II. Haarlem 1860, p. 78.

Turnhout en te Poppel, halverwege tusschen de laatstgenoemde plaats en Tilburg, erratische blokken opgemerkt had, waaronder één van 200 K.G. zwaarte [1]). Door G. DELWAQUE werd alsdan opnieuw melding gemaakt van twee granietrolsteenen uit de omstreken van Maastricht [2]). Een meer nauwkeurig onderzoek werd echter eerst gedurende de laatste tientallen van jaren ingesteld, waarvan het resultaat is geweest, dat op talrijke punten noordsche zwerfsteenen geconstateerd werden, blijkens de mededeelingen van C. BAMPS, V. BECKER, E. VAN DEN BROECK, P. COGELS, É. DELVAUX, G. DEWALQUE, A. ERENS, O. VAN ERTBORN, J. LORIÉ, A. RENARD en CH. DE LA VALLÉE—POUSSIN.

Ook op een ander punt moge nog gewezen worden, nl. het optreden van uit het Rijngebied afkomstige gesteenten in de zooeven genoemde streken. De eerste vondsten door G. DEWALQUE gedaan, zijn twijfelachtig. Zij betreffen rolsteenen van de lava van Niedermendig bij Andernach, die in het dal der Amblève voorkomen, maar gehouden werden voor de fragmenten van molenaarsteenen, die te Stavelot en Malmedy gebruikt werden. Later spoorde É. DELVAUX fragmenten van lava en puimsteen in het diluvium van de Campine op [3]), maar vooral door A. ERENS werden een niet gering aantal steenen van Rijnschen oorsprong bekend gemaakt, zooals lava van Niedermendig, puimsteen en Taunus-kwartsiet [4]). Later heeft deze schrijver nog er bijgevoegd trachiet van den Drachenfels, bazalten en hoornblendeandesiet uit het Zevengebergte, alsmede melafier en achaat uit het Nahegebied [5]). Al deze in Zuid-Limburg gedane vondsten zijn wel niet anders te verklaren, dan dat deze steenen tezamen met het uit Skandinavië afkomstige materiaal naar het Zuiden gebracht werden.

Het kan niet ontkend worden, dat het aantal gevonden zwerfsteenen van Skandinavischen oorsprong veel geringer is ten Zuiden van den Rijn, dan ten Noorden daarvan. Dit verschijnsel kan echter op de volgende wijze verklaard worden: 1°. moet het Skandinavisch materiaal gedurende den naar het Zuidwesten gerichten loop van den baltischen ijsstroom op zichzelf reeds eene relatieve vermindering hebben

1) Bull. Soc. paléontolog. Bruxelles p. 36. (Séance du 5 Septembre 1858).

2) Prodrome d'une description géologique de la Belgique. Bruxelles et Liége. 1868, p. 237.

3) Les anciens dépôts de transport de la Meuse. Ann. Soc. géol. de Belgique XIV. 1886—87. Mém. p. 102.

4) Note sur les roches cristallines . . . Ann. Soc. géolog. de Belgique XVI. 1888—89. Mém. p. 414, 439—441, 444.

5) Recherches sur les formations diluviennes du sud des Pays-Bas. Archives Teyler (2) III. 6ème partie. Haarlem 1891. Tableaux synoptiques I—V.

ondergaan, door de vermenging van zijn morainen-materiaal met dat van andere herkomst, 2°. met de vermenging van het moraine-materiaal afkomstig van den Ardennengletscher moest het relatieve gehalte nog meer verminderen, 3°. met het bereiken zijner zuidelijke grens begon reeds spoedig het smeltproces. Eerst tijdens zijnen terugtocht bleef de baltische ijsstroom nog een tijdlang stationair, waardoor de frontmoraine van af de Zuidkust van de Zuiderzee tot aan de Grebbe en verder – zooals J. Lorié aangetoond heeft [1]) — over Nijmegen tot Krefeld zich heeft kunnen vormen. De gletschervormingen, die thans bezuiden den Rijn gelegen zijn, waren daarna — dus gedurende den interglacialen tijd — blootgesteld aan de wilde wateren der Maas. Zooals boven reeds opgemerkt werd, verhieven zich deze tot meer dan 200 M. boven zee, althans tusschen Namen en Dinant, zooals door het hoogterras wordt aangetoond. Hoewel dit hoogterras naar het Noorden toe langzamerhand lager wordt, zoo is hare ligging in de omstreken van Nijmegen nog altijd tusschen 50 en 100 M. + A.P. [2]). Aan deze uitwerkingen van de Maas is het te danken, dat de zwerfsteenen in Noord-Brabant en Limburg doorgaans veel kleiner en meer gerold zijn, dan in de diluviale afzettingen benoorden den Rijn. Eindelijk is er een groot gedeelte der gletschervormingen aan het oog onttrokken door de breede alluviale strook van de Rijn-delta, die zich na de doorbraak van den Rijn bij Nijmegen, in verband met niveau-veranderingen van tektonischen aard, gevormd heeft.

In ieder geval is het geheel buitengesloten, dat in het begin van de quartaire periode de Maas boven Maastricht in zee uitstortte en aldaar een aestuarium vormde, zooals dit door M. Mourlon [3]) en A. Rutot [4]) wordt voorgesteld. Van eene dergelijke zeebedekking is — zooals J. Lorié terecht opmerkt [5]) — tot nog toe hoegenaamd niets gebleken.

---

[1]) J. Lorié. Le Rhin et le glacier scandinave quaternaire. Bull. Soc. belge de Géologie XVI. 1902. Mém. p. 129–153. N. VIII.

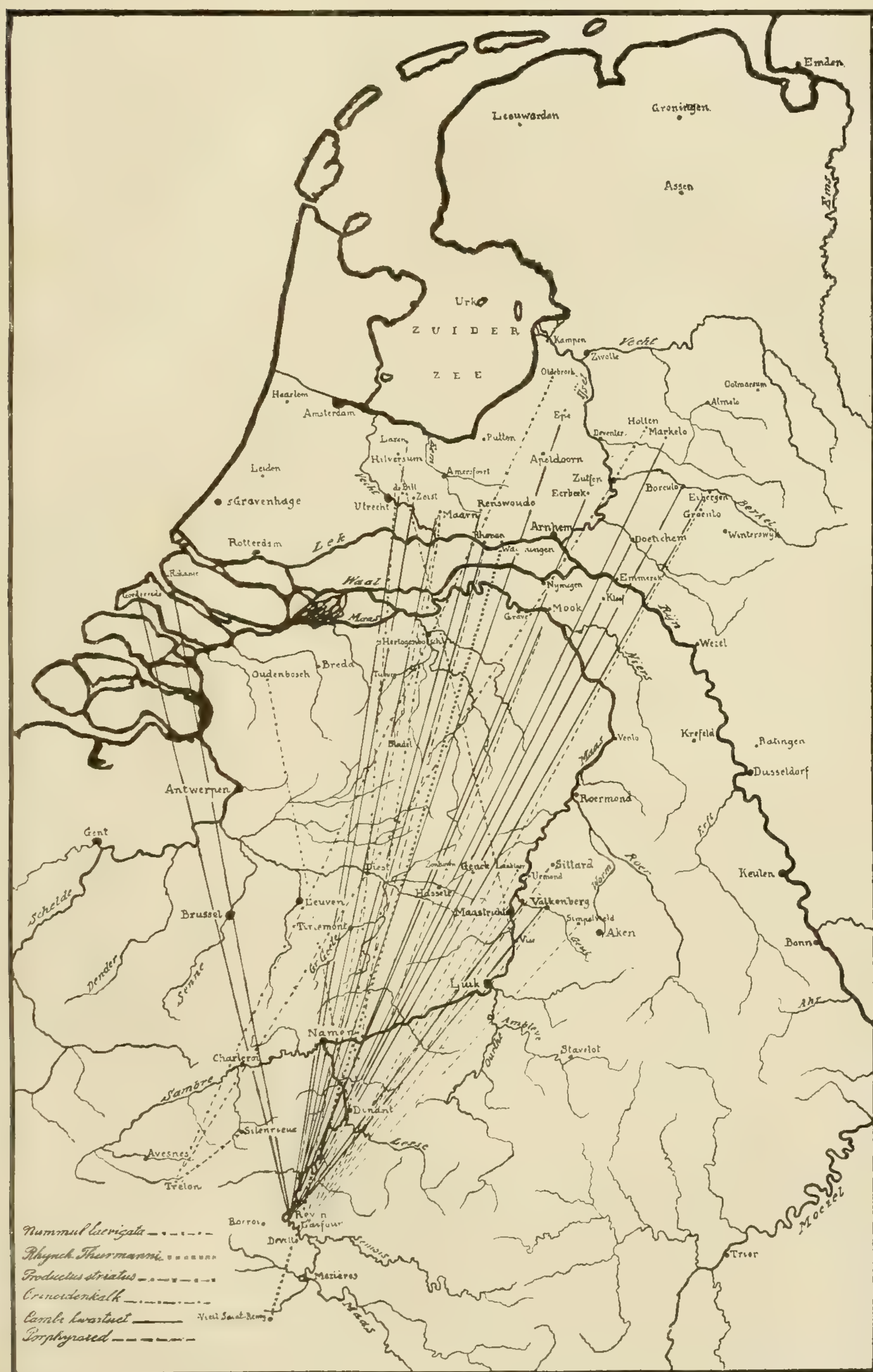
[2]) l. c. pag. 131. Het hoogterras in het Maasdal wordt gewoonlijk als plioceen beschouwd, maar uit het optreden van Skandinavische zwerfsteenen, in meer noordelijk gelegen streken, zooals Mook, Nijmegen enz. blijkt reeds, dat het zich na het terugtrekken van den baltischen ijsstroom gevormd moet hebben.

[3]) Les mers quaternaires en Belgique. Bull. Acad. roy. de Belgique (3) XXXII. Bruxelles 1896 p. 671—711. La faune marine du quaternaire moséen revelée par les sondages de Strybeek (Meerle) et de Wortel, près de Hoogstraeten en Campine. l. c. (3) XXXIII. 1897, p. 776—782.

[4]) Les origines du quaternaire de la Belgique. Bull. Soc. belge de Géologie. XI. Bruxelles 1897, p. 117.

[5]) De hoogvenen en de gedaantewisseling der Maas in Noord-Brabant en Limburg. Verhandel. K. Akad. van W. Tweede Sectie III. No. 7. Amsterdam 1894, p. 10.

A. WICHMANN. Ardennengesteenten in het Nederlandsche diluvium benoorden den Rijn.



Sterrekunde. — De Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN brengt namens de Eclips-Commissie een voorloopig verslag uit over: „*De totale zonsverduistering van* 30 *Augustus* 1905."

In Maart 1904 besloot de *Eclips-commissie*, ter waarneming van de totale zonsverduistering van 30 Augustus 1905 op bescheiden schaal een expeditie naar Spanje uit te rusten. De middelen daartoe werden uit eenige milde bijdragen van particulieren en genootschappen (Provinciaal Utrechtsch Genootschap, Teyler's stichting, Utrechtsch Oud-Studentenfonds, Natuur- en Geneeskundig Congres) gevonden. Als waarnemers werden dezelfde personen aangewezen, die in 1901 naar Sumatra waren gezonden: de Heeren W. H. JULIUS, J. H. WILTERDINK en ondergeteekende. De waarneming zou de spectrografie van de corona en van den zonsrand omvatten, en, mits zich een volontair als vierde waarnemer aanbood, de warmtestraling der corona.

Een volontair werd weldra gevonden in den persoon van den Heer W. J. H. MOLL, assistent voor de physica te Utrecht, en zoo kon het volledige programma tot uitvoering komen.

De uitrusting der expeditie bestond uit:

een siderostaat met coelostaatinrichting;

twee spleetspectrografen, te richten op den coelostaatspiegel;

een prisma-camera, te richten op den noordelijken polairen spiegel:

een warmtestralingsmeter;

een pyrheliometer;

een sextant met toebehooren;

drie chronometers en verdere hulpinstrumenten.

Daar de voornaamste instrumenten ook bij de eclips van 1901 gebruikt zijn, zoo kan ik voor de beschrijving daarvan naar vroegere publicaties verwijzen (Verslagen IX p. 549 en p. 554).

Het sextant en twee der drie chronometers zijn welwillend door Z. Exc. den Minister van Marine uit den voorraad, te Leiden aanwezig, te onzer beschikking gesteld.

Den 13^en^ Aug. kwam de expeditie te *Burgos* aan. Deze stad was voor de waarneming uitgekozen, niet alleen om hare gunstige ligging en om andere uiterlijke voordeelen, maar ook omdat zij, voor zoover toen bekend, niet bezocht zou worden door andere expedities. Deze voordeelen gingen verloren door het bezoek van Z. M. den Koning van Spanje, dat voor het gemeentebestuur van Burgos aanleiding was, een reeks van feestelijkheden op touw te zetten, waardoor het astronomische werk zeer werd gehinderd. Zeker is toch aan die feesten voornamelijk te wijten, dat wij ondanks alle pogingen geen assis-

tenten uit de ontwikkelde inwoners van Burgos hebben kunnen verkrijgen. Ten slotte was voor de spectrografische waarnemingen één volontair beschikbaar, terwijl op den dag der eclips zich nog gelukkig hulp aanbood; zonder die hulp zouden met name de warmtestralingsmetingen te eenenmale onmogelijk zijn geweest.

De eclips is onder zeer ongunstige omstandigheden waargenomen. Het waarnemingsterrein, de heuvel *Lilaila*, op 3 K.M. afstand ten Z.O. van Burgos gelegen (nagenoeg 18 K.M. ten N. van de centrale lijn), was een ware zandwoestijn, waar de meestal vrij sterke wind wolken van stof en zand opjoeg, waartegen de tenten, ons welwillend door de Spaansche legeradministratie verstrekt, maar gedeeltelijk de instrumenten beschermen konden. Vooral de siderostaat, die uit den aard der zaak niet geheel beschut kon staan, had van den zandregen zeer veel te lijden; ondanks een reiniging op 29 Aug. functioneerde het raderwerk op den 30en niet volkomen goed. Verandering van waarnemingsterrein was echter, toen de pijlers eenmaal stonden, niet mogelijk; terwijl Lilaila trouwens het voordeel bood, dat wij gebruik konden maken van de tijd- en plaatsbepalingen der Madrileensche astronomen, in wier kamp onze instrumenten stonden.

Het weer was op den eclipsdag zeer ongunstig. Het 1e contact kon door bewolking niet worden waargenomen. En hoewel er tusschen 1e en 2e contact heldere oogenblikken waren, leek de waarneming der totaliteit hopeloos. Eén minuut vóor het 2e contact hield de regen op, de siderostaatspiegels konden worden ontbloot, de wolken scheurden, en de corona is $3^1/_2$ minuut lang vrij goed, soms zelfs goed zichtbaar geweest.

Ongelukkig viel de totaliteit 20 sec. vroeger in dan de berekening had aangegeven — naar het schijnt is ook in Algiers en elders in Spanje een vrij aanzienlijk verschil tusschen waarneming en berekening geconstateerd —, zoodat de waarnemers, tot schade eener rustige afwerking van het programma, door het verschijnsel verrast werden.

Voor een uitvoeriger beschrijving der waarnemingen verwijs ik naar de hierbij gevoegde Bijlagen, waaruit blijkt dat voor sommige instrumenten de resultaten, de zeer ongunstige omstandigheden in rekening genomen, bevredigend mogen heeten.

Ik meen dit verslag niet te mogen eindigen, zonder met dankbaarheid gewag te maken van de gastvrijheid der Madrileensche astronomen, die ons op hun terrein een plaats inruimden, en ons op alle mogelijke wijzen ter wille waren; van de welwillendheid der Spaansche burgerlijke en militaire autoriteiten, die ons vrijdom van invoerrechten toestonden en die eenige legertenten

tot onze beschikking stelden; en eindelijk van de bereidvaardigheid der Compañía del Norte om de eclipsgoederen, als ijlgoed verzonden, als vrachtgoed in rekening te brengen.

De Secretaris der Commissie,
A. A. NIJLAND.

Utrecht, November 1905.

BIJLAGE I. *Waarnemingen omtrent de warmtestraling van de corona en van de zonneschijf, door* W. H. JULIUS.

De meting der warmtestraling had, evenals in 1901, ten doel: 1°. een antwoord te vinden op de nog steeds open vraag naar de orde van grootte van de totale coronastraling, en 2°. den gang der warmtestraling van het eerste tot het vierde contact te bepalen, om daaruit af te leiden hoe het stralingsvermogen verdeeld is over de zonneschijf.

Het onderzoek is verricht met denzelfden actinometer die voor de Sumatra-eclips gebouwd was [1]; de straling wordt daarin onmiddellijk opgevangen op een thermozuil, zonder tusschenkomst van lenzen of spiegels. Ook werden wederom, zoolang als de straling sterk genoeg was, gelijktijdig absolute metingen met den pyrheliometer van ANGSTRÖM uitgevoerd, met het doel om te controleeren of de aanwijzingen van onzen gevoeligen actinometer als evenredig met de opgevangen straling mochten worden beschouwd. Daar dit bij sterke bestraling gebleken is, het geval te zijn, kon men veilig ook voor de zwakke bestraling die buiten het bereik van den pyrheliometer viel aannemen, dat de bedoelde evenredigheid bestond.

De astronomen van Madrid hadden in het waarnemingskamp een klein huis laten bouwen; een vertrek daarvan stelden zij welwillend tot onze beschikking voor het opstellen van den galvanometer en het verrichten van verder laboratoriumwerk.

Vier personen waren noodig om de instrumenten te bedienen. De heer W. J. H. MOLL, die ook in de voorbereiding der waarnemingen en de opstelling der instrumenten een belangrijk aandeel gehad had, belastte zich met de absolute metingen en met het noteeren van alle aflezingen en van de bijbehoorende tijdstippen. Het richten, openen en sluiten van den actinometer en den pyrheliometer geschiedde met groote zorg door P. ELEUTERIO MARTINEZ, S. J., phys. prof. te Valladolid en P. ANTONIO DE MADARIAGA, S. J., theol. prof. te Burgos.

---

[1]) Total Eclipse of the Sun. Reports on the Dutch Expedition to Karang Sago, Sumatra, N°. 4. Heat Radiation of the Sun during the Eclipse, by W. H. JULIUS

Ik zelf regelde den weerstand in de keten van de thermozuil en las de galvanometeruitwijkingen af.

Voor stralingsmetingen waren ditmaal de omstandigheden veel gunstiger dan te Karang Sago tijdens de eclips van 1901. Toen was het verschijnsel voortdurend verscholen achter een sluier van vrij ijle maar toch weinig diathermane wolken, die den ganschen hemel bedekten; thans maakten wel is waar dichte wolken de zon nu en dan geheel onzichtbaar, doch tusschen de tijdstippen van het eerste en het vierde contact vertoonde zich het verschijnsel ook een aantal malen in volkomen heldere gedeelten van het uitspansel. De gunstige oogenblikken zijn alle gebruikt, en zoo konden dus van de stralingskromme enkele stukken met groote scherpte bepaald worden. Nadat de resultaten der 81 waarnemingen in teekening waren gebracht, bleek het mogelijk te zijn, de ontbrekende gedeelten der kromme met veel kans op juistheid aan te vullen.

Gelukkig behoorde ook het tijdsinterval tusschen het 2^e contact en 11 minuten na het 3^e contact tot de gunstige perioden. Maar vóór dien tijd hadden wij een half uur lang geen waarnemingen kunnen doen; en doordat de opening in de wolken, die de totaliteit voor ons waarneembaar maakte, onverwacht kwam, ging na het 2^e contact nog wel minstens een minuut verloren met weerstandsregelingen enz. Eerst daarna werd driemaal de straling der corona vergeleken met die van een naburig deel van den hemel; de hierbij verkregen galvanometeruitwijkingen waren 9, 13 en 33 schaaldeeltjes. De op gelijke gevoeligheid herleide uitwijking voor volle zonneschijn bedroeg 1800000 deeltjes. De kleinste stralingsintensiteit die gedurende de totale verduistering waargenomen werd bedroeg dus $\frac{1}{200000}$ van de straling der onverduisterde zon, dus ongeveer $^2/_5$ van de straling der volle maan. *Deze waarde moet als een bovenste grens worden beschouwd voor de warmtestraling, uitgezonden door de corona voor zoover die onbedekt was op het tijdstip der centrale verduistering.* Immers uit den aard der zaak is de totale coronastraling in het tijdsverloop tusschen het 2^e en 3^e contact veranderlijk, en het is niet zeker, dat de eerste van de drie genoemde waarnemingen betrekking had precies op het midden der verduistering.

Omtrent de uitkomst der waarnemingen vóór en na de totaliteit en den vorm van de daaruit afgeleide stralingskromme wordt mededeeling gedaan in het volledig verslag, dat binnenkort verschijnen zal. Uit de ordinaten der kromme, behoorende bij bepaalde tijdstippen voor welke ook de juiste vorm van het onbedekte deel der zonne-

schijf bekend is, wordt door berekening gevonden, hoe de warmte-uitstraling toeneemt van den rand naar het midden der schijf. Het resultaat wijst op een grooter verschil tusschen de warmtestraling van den rand en van het midden, dan volgens andere methoden gevonden was. Bij onze methode is een bron van fouten vermeden, die storend werkt als men de energieverdeeling in een b e e l d van de zonneschijf onderzoekt, namelijk de verstrooiing van stralen door de aardatmosfeer en door deelen van gebezigde instrumenten.

BIJLAGE II. *De Prisma-camera.*

De Prisma-camera was boven den noordelijken polairen spiegel zóo opgesteld, dat de dispersierichting nagenoeg loodrecht stond op de te verwachten sikkels van 1^{en} en 2^{en} flash.

Het programma luidde:

1e flash: 5 opnamen, elk van $^{1}/_{2}$ sec., op éene plaat, telkens met 3 sec. tusschenpoos.

totaliteit: 2 corona-opnamen, elk van anderhalve minuut, in twee verschillende standen van het instrument, zoodat de plaat in den tweeden stand een gedeelte van het spectrum kon geven, dat niet op de eerste coronaplaat was afgebeeld;

2e flash: 5 opnamen als bij den 1^{en} flash.

Gebruikt werden CADETT's spectrum plates.

Ik had mij, toen het duidelijk werd, dat wij niet op hulp van volontairs konden rekenen, door ettelijke oefeningen vertrouwd gemaakt met de uitvoering van dit programma, doch zag er tegen op, alles geheel alleen te doen. Dankbaar aanvaardde ik dus de hulp van Dr. J. KAPLAN (uit St. Petersburg) die, den 29^{en} Aug. in Burgos aangekomen, zich onmiddellijk als assistent beschikbaar stelde. Hem zij ook hier mijn hartelijke dank gebracht voor zijn vaardige hulp.

De beide corona-opnamen vertoonen sporen der coronaringen λ 3987 en λ 5303. De platen zijn tengevolge van de algemeene bewolking sterk gesluierd: aan dezen sluier is het ongetwijfeld te wijten, dat de visueel zoo duidelijk zichtbare, zelfs zeer heldere groene coronaring zich zoo uiterst zwak heeft afgebeeld.

De opname van het 2^{e} flash-spectrum is geheel mislukt, doordat het eind der totaliteit 20^{s} vroeger viel dan de berekening had aangegeven en mij bij het plaatwisselen verraste.

Ook de eerste flash kwam 20^{s} vroeger dan berekend was; gelukkig kon ik door een venster in de tent het snelle naderen der totaliteit constateeren en bijtijds de reeks van 5 opnamen aanvangen,

lang vóór het afgesproken sein. Achteraf bleek, dat de 2de opname nagenoeg het 2e contact heeft afgebeeld.

Deze 2e opname vertoont een grooten rijkdom van bijzonderheden, die echter in het ultraviolet zoo sterk van absorptie te lijden hebben, dat voor die deelen van het spectrum de 1e opname, 3 sec. vóór de eigenlijke totaliteit genomen, een zeer welkome aanvulling geeft. Gezamenlijk vertoonen deze twee spectra tusschen λ 470 en λ 367 een 350-tal sikkels van zeer verschillende lengte en helderheid; bij de discussie van de beteekenis der waargenomen eigenaardigheden zal men met vrucht ook van de drie andere opnamen gebruik kunnen maken. Deze discussie blijve echter voor een uitvoeriger verslag bewaard; ik vermeld alleen, dat van de raadselachtige verdubbeling der flash-sikkels van 18 Mei 1901 in het onderhavige geval slechts voor golflengten grooter dan λ 434 sprake is. Blijkt het hieruit, dat voor een deel de verdubbeling te wijten kan zijn aan scheeven stand der plaat, geenszins vervalt daarmede de mogelijkheid eener realiteit van dubbellijnen in het flash-spectrum. Natuurlijk moet ook de nadere bespreking dezer vraag voor een uitvoeriger verslag bewaard blijven.

Utrecht, November 1905. A. A. Nijland.

Bijlage III. *Rapport over de verrichtingen met de beide spleetspektrografen voor de zon-eclips van* 30 *Augustus* 1905 *door* J. H. Wilterdink.

Werkzaamheden te Leiden. Daar de instrumenten geconstrueerd voor de eclipsexpeditie van 1901, toen ter tijde zoo kort voor den tijd, dat zij naar Indië verzonden moesten worden, hier aankwamen, kon van een grondig onderzoek toen geen sprake zijn. Dit heeft nu plaats gehad.

Zooals besloten was zoude de van eene coelostaatinrichting voorziene siderostaat voor de voeding der drie spektraal apparaten dienen, terwijl dan voor de eenvoudigheid der opstelling de zuidelijke siderostaatspiegel niet, doch de coelostaatspiegel voor beide spleetspektrografen zou worden gebruikt.

De door de eclipscommissie goedgekeurde verandering van het drijfwerk van den coelosiderostaat, door welke het aantal der buitenopzittende raderingrijpingen, van welke enkele zeer moeielijk voor schoonmaak toegankelijk, van vijf tot twee werd teruggebracht, liet ik door den heer Gautier construeeren. Het drijfwerk werd in 't midden van Juli hier terugontvangen. Het heeft uitstekend gefunctionneerd.

De beide spektrografen werden nagezien en schoongemaakt.

De bepaling van de nulpunten der micrometerschroeven, die de

spleetbreedte aangeven, verrichtte ik door middel van diffractie-waarnemingen, eene methode die eene nauwkeurigheid van enkele mikrons toeliet. De stelling van den spleet in het hoofdbrandpunt van het collimator-objectief, die langs directen weg zich niet gemakkelijk met de gewenschte nauwkeurigheid liet verrichten, werd langs indirecten weg aldus verricht. Door fotografische opnames volgens de methode Hartmann werd de stand bepaald, bij welke de fotografische plaat in het hoofdbrandpunt van het camera-objectief staat. Vervolgens werd de collimator als lichtbron voor het camera-objectief geplaatst en werden dezelfde opnames herhaald. Uit het verschil van den nu gevonden stand met den te voren gevondenen kon de verstelling gevonden worden noodig om de spleet in het hoofdbrandpunt te brengen.

Bij dit onderzoek echter bleek dat zoowel collimator- als camera-objectief van den grooten spektrograaf eene zeer groote sferische aberratie hadden, en met volle opening voor de vorming van scherpe beelden ongeschikt waren, terwijl eene hiervoor voldoende afdiafragmeering een met het oog op het doel niet toelaatbaar lichtverlies zoude veroorzaken.

Ik bestelde daarom bij STEINHEIL nieuwe objectieven; een eenvoudig objectief met 2° scherp veld voor den collimator en een samengesteld met 15° scherp veld voor de camera.

Beide waren niet voorhanden en in den beschikbaren tijd gelukte het genoemde firma slechts de eerstgenoemde soort gereed te maken, van welke zij mij twee exemplaren zond.

Hoewel het scherpe veld van deze te klein was voor de camera besloot ik toch ook voor dit doel ze te probeeren daar het midden van het spectrum bij de voorgenomen opname van overwegend belang was. De sferische aberratie was bizonder klein.

Ondertusschen was van de Stoomvaartmaatschappij het bericht ontvangen dat alles 10 dagen eerder dan afgesproken was, verscheept moest worden, zoodat de tijd tot verdere proefnemingen hier te lande ontbrak. De objectieven van ZEISS van den kleinen spektrograaf waren geheel in orde bevonden en dit instrument had dan ook zeer mooie spektraal-opnamen geleverd.

Voor het bewegen van de fotografische plaat bij dit instrument gedurende het flashverschijnsel bracht ik het drijfwerk, dat in Indië voor de beweging der vier fotografische camera's dragende as had gediend, in gereedheid, door het te voorzien van eene inrichting die met grootere snelheid dan toen vereischt werd, het koord vierde dat aan den plaathouder bevestigd werd.

Als fotografische platen koos ik na vergelijkende proefnemingen

met vier verschillende soorten van SCHLEUSSNER, diens „Sternwarte" en „orthochromatische" plaat. Op het laatste oogenblik gelukte het mij ook nog twee als zeer goed bekend staande plaatsoorten van CADETT te krijgen.

Werkzaamheden op het terrein. De werkzaamheden op het terrein bestonden dus behalve in het opstellen der verschillende instrumenten nog in het verrichten van allerhande experimenten, als het tegen elkander probeeren van de oude en de nieuwe objectieven en van de Duitsche en de Engelsche platen.

Zoowel door vertraging in den pijlerbouw, als door afwijking van het origineele plan der expeditie dat voor de drie spektraalapparaten drie waarnemers zouden gaan, — door welke afwijking ik voor twee instrumenten stond, als wel door de voortdurende stoornis van de zijde van het publiek, gingen deze werkzaamheden niet met den gewenschten spoed vooruit, zoodat er op het laatste oogenblik nog allerhande te doen was en de zoo gewenschte rust, die in Amerika in 1900 en in Indië in 1901 tot den goeden gang van zaken medewerkte, hier geheel ontbrak.

Als objectieven werden na vergelijkende proeven gekozen de STEINHEILS, als platen de Engelsche, vooral daar de kleurgevoelige een veel gelijkmatiger spektrum gaven dan de Duitsche gelijksoortige.

De bij genoemde vorige gelegenheden zoo gemakkelijk te verkrijgen assistentie was hier noode te krijgen. Hoewel er sedert weken aan alle zijden om was gevraagd, gelukte het eerst een paar dagen voor het kritieke moment de toezegging tot hulp te krijgen. Veel beloofde deze niet, doch ik was van plan zelf den kleinen spektrograaf met loopenden plaathouder te bedienen en ik had hoop dat de zeer eenvoudige bediening van den grooten spektrograaf geen moeielijkheden zoude opleveren. Van gemeenschappelijke oefeningen, zooals dagen lang in Amerika en in Indie gehouden werden, was door den samenloop van alle genoemde omstandigheden geen sprake. Ik had echter, hoewel alles zoo gansch anders was dan wel gewenscht werd, toch de hoop bruikbare resultaten te zullen verkrijgen.

Dit heeft echter niet mogen zijn.

De dag. Door de ongelukkige samentreffing van drie geheel verschillende stoornissen, van welke welk tweetal ook niet voldoende zou zijn geweest den goeden uitslag te verhinderen, zijn de resultaten der beide spleetspektrografen absoluut nul geworden.

De eerste stoornis was dat geheel buiten mijn toedoen eenige uren voor het begin der eclips, door eene beweging van de siderostaat-as,

die voor mijn deel van den gemeenschappelijk te gebruiken siderostaat ontoelaatbaar was, de stalen band werd gebroken, die de beweging van genoemde as op de coelostaat-as overbrengt. Van het eene uiteinde van dien band, dat tusschen twee koperen plaatjes door middel van twee stalen schroeven vastgeklemd zat, stroopten de beide gaten, waardoor deze schroeven gingen, geheel op en scheurden uit, een effect dat bij gewone belasting zeker door geen gewicht van 100 kilogram te bereiken zoude zijn.

Dat dit resultaat verkregen werd, in plaats van eene eenvoudige glijding van den stalen band over de stalen as, was de beste weerlegging van de dikwijls geuite meening dat eene dergelijke wijze van bewegingsoverbrenging niet soliede zoude zijn. Natuurlijk bevorderde het in een eclipskamp onvermijdelijke stof bij deze inrichting de wrijving van band op as. Het is dan ook evident dat in den toestand van het instrument vóór de breuk, de in de tweede plaats te noemen stoornis geen effect zoude gehad hebben. Gelukkig had ik reserve-banden medegenomen en werd een nieuwe aangebracht, eene operatie waarmede echter drie kwartier van den steeds kostbaarder wordenden tijd verloren ging en die ook voor de bij eene eclips zoo noodige kalmte niet bevorderlijk was.

Gedurende de eerste helft der eerste partieele phase kon, zoo vaak de zon door de wolken voldoende zichtbaar was het zonsbeeld op de spleet geconstateerd worden en gemakkelijk op deze gehouden worden.

Nu geschiedde echter iets dat in Amerika en in Indië absoluut onmogelijk, in Spanje blijkens gedurende 14 dagen opgedane ervaring onvermijdelijk scheen te zijn. Gedurende de tweede helft der eerste partieele phase, weinig meer dan een kwartier voor het kritieke moment, werden door mijn assistent onderscheidene personen bij mijn installatie gebracht. Ik stond daartegenover volkomen machteloos. Het schijnt dat een dezer ongewenschte bezoekers tegen den coelostaat-spiegel heeft gestooten en dezen versteld heeft, wat er op zoude wijzen dat de nieuw aangebrachte band in zijn bevestigingspunten nog nawerking heeft ondervonden en dus niet met tegen stoornis voldoende wrijving op de as zat.

Ware nu niet bovendien — de derde stoornis — de hemel bewolkt, en de zon den verderen tijd onzichtbaar geweest, zoo zoude ik in den controlekijker de afwezigheid van het beeld nog geconstateerd en den spiegel in den juisten stand teruggebracht hebben. De afwezigheid van eenig beeld was echter door de bewolking geheel gemotiveerd. Toen nu weinige seconden voor 't begin der totaliteit de zon door de wolken heen brak werd de afwezigheid

van het beeld geconstateerd en lag dus de verstelling van den spiegel voor de hand, doch bij gebrek aan behoorlijke assistentie was er geen mogelijkheid de zaak nog in orde te brengen.

Alleen was mij dit onmogelijk.

Leiden, 27 October 1905. J. H. WILTERDINK.

Kristallografie. — De Heer FRANCHIMONT biedt een mededeeling aan van den Heer F. M. JAEGER: *„Bijdrage tot de kennis der isomorfe vervanging van de elementen Fluoor, Chloor, Broom en Jodium, in organische molekulen."*

(Mede aangeboden door den Heer H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM).

Voor eenigen tijd werd door GOSSNER [1]) eene verhandeling gepubliceerd over de kristalvormen van *Chloorbroomnitrophenol, Dibroomnitrophenol* en *Joodbroomnitrophenol*, als eene experimenteele bijdrage tot de kennis der isomorfe substitutie van de halogenen *Cl*, *Br* en *J* in organische molekulen. De schrijver geeft eerst een kort résumé van de voornaamste reeksen van anorganische verbindingen, waarbij *Cl*-, *Br*-, en *J*-verbindingen vergeleken zijn, wat betreft hunnen kristalvorm. Oók daar, waar direkte analogie in vorm *niet* optreedt, laat zich eene iso*di*morfie toch wel immer bewijzen.

De *J*-verbindingen wijken in de meeste gevallen in hun gedrag af van de overigen.

Van organische verbindingen zijn slechts weinige volledige reeksen van analoge halogeenderivaten onderzocht, en wel nimmer op hun wederzijdsch gedrag in den vloeistoftoestand.

Volledig kristallografisch onderzocht werden: *p-Chloor-*, *p-Broom-*, en *p-Joodaceetanilide* [2]), Smpt. resp. 179° C., 167½° C. en 181° C. De *Broom-* en de *Jood*-verbinding zijn beiden *monoklien*, de *Chloor*-verbinding wijkt af, en is *rhombisch*. De *Br*- en de *J*-verbinding vertoonen in symmetrie en parameters eene duidelijke analogie met de rhombische *Cl*-verbinding; echter is de splijtbaarheid eene geheel andere [3]).

Cl-verbinding: Rhombisch-pyramid.

$a : b : c = 1,3347 : 1 : 0,6857$; $\beta = 90°0'$. Splijtbaar naar {100}.

---

[1]) B. GOSSNER, Krystallographische Untersuchung organischer Halogenverbindungen. Ein Beitrag zur Kenntniss der Isomorphie von Cl, Br und J. Zeitschr. f. Krystall. Bd. **40**. (1905). 78—85.

[2]) B. GOSSNER, Z. f. Kryst. **38**. 156—158. (1904).

[3]) FELS, Z. f. Kryst. **32**. 386 (1900); Idem **32**. 406.

Br-verbinding: Monoklien-prismat. [1])

$a : b : c = 1{,}3895 : 1 : 0{,}7221$; $\beta = 90°19'$. Splijtbaar naar {301}.

J-verbinding: Monoklien-prismat. [2])

$a : b : c = 1{,}4185 : 1 : 0{,}7415$; $\beta = 90°29'$. Splijtbaar naar {301}.

GOSSNER [3]) bewees, dat de *Cl*-verbinding *di*morf is, en wel, dat ze een minder stabielen *monoklienen* vorm bezit. Daarentegen zijn de *Br*- en *J*-verbinding wel is waar óók *di*morf, doch is hier de *rhombische* modifikatie de minder stabiele. De minder of meer stabiele modifikaties bezitten zeer analoge parameters, hoewel hunne molekulaire strukturen verschillend zijn. Uit een en ander laat zich, volgens zijne meening, hier *de onregelmatige ligging der smeltpunten* zeer wel verklaren.

In de reeks *Chloorbroom-*, *Dibroom-* en *Joodbroomnitrophenol* daarentegen zijn alle drie de derivaten direkt-isomorf met elkaar. (Struktuur: $(OH) : (NO_2) : Br = 1 : 2 : 4$; *Cl*, *Br* en *J* op 6).

Dit is de eerste goed onderzochte reeks van halogeen-substitutieprodukten in de organische chemie, waar *Cl*, *Br*, en *J* elkaar direktisomorf vervangen.

Ondanks deze volkomene isomorfie, is hier toch eene merkwaardige abnormaliteit in de ligging der smeltpunten voorhanden, evenals in 't geval van de iso*di*morfe *p-Halogeenaceetaniliden*. Deze abnormaliteit is dus hier zeker *niet* op de boven beschreven wijze te verklaren; zelfs is ze geheel en al *on*begrijpelijk:

Cl-verbinding:	Smpt. 112° C.	Spec.	Gew.	2,111	Mol.	Vol. 118,7
Br- ,,	Smpt. 117½° C.	,,	,,	2,434	,,	,, 121,1
J- ,,	Smpt. 104° C.	,,	,,	2,645	,,	,, 129,03

Het is hier de *J*-verbinding, welke een abnormaal smeltpunt vertoont.

Uit een en ander is het wel duidelijk, dat er bij de morfotropische betrekkingen der halogenen ten opzichte van elkaar, althans bij organische verbindingen, nog wel wat vreemds aanwezig is. Vandaar, dat een en ander, hierop betrekking hebbend, thans in het volgende wordt medegedeeld.

Reeds meermalen heb ik onderzoekingen gepubliceerd over de *Methylesters* van *p-Chloor-*, en *p-Broombenzoëzuur* [4]). Daarbij bleken het *Chloor-* en *Broom*-derivaat ieder een afwijkenden vorm te bezitten, terwijl de smeltlijn van binaire mengsels, tot de kon-

[1]) MÜGGE, Z. f. Kryst. **4**. 335; FELS, Z. f. Kryst. **37**. (1903). 469; WILSON, Z. f. Kryst. **36**. 86. Ref.; PANEBIANCO, Z. f. Kryst. **4**. 393.

[2]) SANSONI, Z. f. Kryst. **18**. 102.

[3]) GOSSNER, Z. f. Kryst. **38**. 156—158.

[4]) JAEGER, Neues Jahrb. f. Miner. Geol. und Palaeont. (1903). Beil. Bd. 1—28; Zeits. f. Kryst. **38**. (1903). 279—301.

klusie moest voeren, dat hier eene iso*di*morfie voorhanden was, met een smeltlijn van 't stijgende type, hoewel 't toenmaals onmogelijk bleek, langs fysisch-chemischen weg de mengings*grenzen* voor beide soorten van mengkristallen vast te stellen.

Ter zoo volledig mogelijke behandeling van 't hier aanwezige probleem heb ik vooreerst de overeenkomstige *Fluoor-* en *Jood-*verbinding bereid.

p-Fluoor-Toluol, mij welwillend door Prof. HOLLEMAN afgestaan, werd met $KMnO_4$ in alkalische oplossing geoxydeerd, 't ontstane *p-Fluoorbenzoëzuur,* met HCl afgescheiden, en dit geesterificeerd door middel van methylalkohol en zoutzuurgas. De ester, welke sterk naar anijsolie riekt, is eene vloeistof, zoodat metingen niet mogelijk waren. Daarentegen kon 't zuur wèl kristallografisch gemeten worden.

p-Toluïdine werd gediazoteerd en met *KJ* in *p-Joodtoluol* omgezet, dit met stoom gedistilleerd, omgekristalliseerd, en als boven geoxydeerd tot *p-Joodbenzoëzuur.* Eveneens werd *p-Aminobenzoëzuur* door diazoteering enz., omgezet in 't zuur, en dit door sublimatie gezuiverd. Daarna werden beide aldus verkregen *Joodbenzoëzuren* door middel van methylalkohol en HCl geësterificeerd.

Het aldus verkregen produkt werd door herhaalde omkristallisatie uit kokenden alkohol gezuiverd, tot 't smeltpunt 114° C. was geworden, en zoo ook bleef bij verdere omkristallisaties.

De *Methylester* van het *p-Joodbenzoëzuur,* Smpt. 114° C., kristalliseert uit aether + alkohol in kleurlooze, zwak naar anijsolie riekende naalden, welke zeer zuiver gebouwd zijn, en den vorm van fig. 8 vertoonen.

Rhombisch-bipyramidaal.

$$a : b : c = 1{,}4144 : 1 : 0{,}8187.$$

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$, vóórheerschend, zeer sterk glanzend, somtijds met fijne, vertikale streeping; $p = \{210\}$, zeer scherp reflekteerend; $b = \{010\}$, smal, ontbreekt vaak, doch levert zeer scherpe reflexen; $v = \{122\}$ en $r = \{011\}$, goed ontwikkeld; $o = \{112\}$, zeer klein, en vaak geheel en al ontbrekend.

Habitus: afgeplat naar {100}, met strekking parallel de *c*-as.

Hoekmetingen:

	Gemeten:	*Berekend:*
$a : p = (100) : (210) =$	$*35°15\frac{3}{4}'$	—
$b : v = (010) : (122) =$	$*51\ 49$	—
$b : p = (010) : (210) =$	$54\ 44\frac{1}{2}$	
$v : v = (122) : (\bar{1}22) =$	$76°23'$	$76°22'$

Fig. 1.

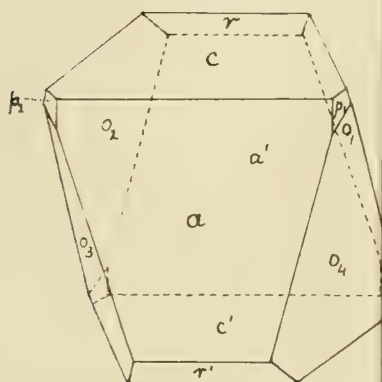
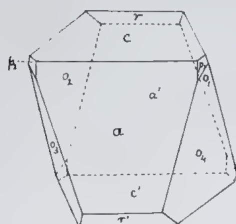
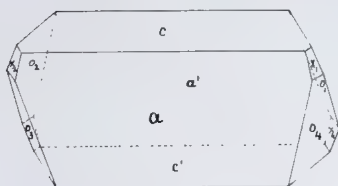


Fig. 1.



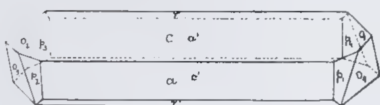
p-Chloorbenzoëzure Methylester.
Uit methylalkohol, bij lage temperatuur

Fig. 3.



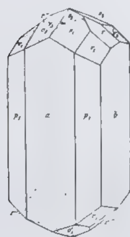
p-Chloorbenzoëzure Methylester.
Uit methylalkohol, bij hoogere temperatuur

Fig. 5.



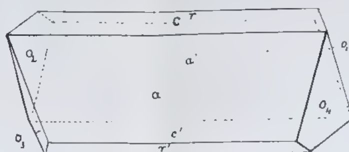
p-Chloorbenzoëzure Methylester.
Uit aether, bij lagere temperatuur.

Fig. 7.



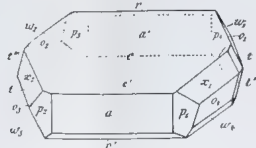
p-Broombenzoëzure Methylester.
Uit aether.

Fig. 2



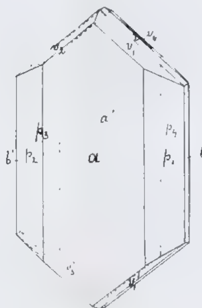
p-Chloorbenzoëzure Methylester.
Uit methylalkohol, bij hoogere temperatuur

Fig. 4.



p-Chloorbenzoëzure Methylester.
Uit aethylalkohol, bij hoogere temperatuur.

Fig 6.



p-Broombenzoëzure Methylester.
Uit methylalkohol

Fig. 8



p-Joodbenzoëzure Methylester.
Uit aethylalkohol + aether.

	Gemeten:	Berekend:
$b : r = (010) : (011) =$	50 24½	50 41½
$a : v = (100) : (122) =$	77 29	77 23
$v : v = (122) : (\bar{1}22) =$	25 42	25 41
$r : r = (011) : (0\bar{1}1) =$	79 12	79 11
$v : r = (122) : (011) =$	12 50½	12 37
$p : r = (210) : (011) =$	68 23	68 33
$v : o = (122) : (112) =$	17 0½	16 43⅓
$o : o = (112) : (1\bar{1}2) =$	43 3	42 55⅓

Splijtbaar naar {010}.

't Optisch assenvlak is {001}, met *b*-as als eerste bissectrix. De schijnbare assenhoek in *α*-monobroomnaftaline is circa 80°; de dispersie is $\varrho < v$. Op *a*, *p* en *b* georienteerde uitdooving.

Het specifiek gewicht der kristallen is: 2,020 bij 10° C.; 't aeq. volume = 129,7.

Topische assen $\chi : \psi : \omega = 6{,}8179 : 4{,}8203 : 3{,}9464$.

Uit het bovenstaande volgt, dat de *J*-verbinding *volkomen isomorf* is met de analoge *Br*-verbinding. Ter vergelijk zijn enkele voorname gegevens, aan beide verbindingen waargenomen, hier nevens elkaar geplaatst:

p-Joodbenzoëzure Ester:	*p-Broombenzoëzure Ester*:
Rhombisch-bipyramidaal	Rhombisch-bipyramidaal
$a : b : c = 1{,}4144 : 1 : 0{,}8187$	$a : b : c = 1{,}3967 : 1 : 0{,}8402$
Vormen:	Vormen:
{100}, {010}, {011}, {210}, {112}, {122}.	{100}, {010}, {011}, {210}, {112}, {122}
Op {100} fijne streeping parallel *c*-as.	Op {100} fijne streeping parallel *c*-as.
Splijtbaar volgens *b*.	Splijtbaar onvolk. volgens *b*.
Assenvlak is {001}; 1e Midd. is *b*.	Assenvlak is {010}; 1e Midd. is *b*.
Hoeken:	Hoeken:
$a : p = 35°16'$	$a : p = 34°56'$
$b : r = 51°49'$	$b : r = 51°10'$
$o : o = 42°55$ enz.	$o : o = 43°50'$ enz.

De dispersie is bij 't *J*-derivaat van tegengesteld karakter als bij de *Br*-verbinding; de schijnbare assenhoeken zijn bijna gelijk, als die van 't *J*-derivaat in *α*-Broomnaftaline, die van 't *Br*-derivaat in Cassia-olie gemeten wordt.

Merkwaardig is, dat in ons geval de *Broom*- en de *Jood*-verbinding zich analoog gedragen, en de *Chloor*-verbinding hier degene is, die een *afwijkend* karakter vertoont.

Ter bepaling van 't verdere verband dezer drie lichamen werden de binaire smeltlijnen bepaald, en in fig. 9 weergegeven.

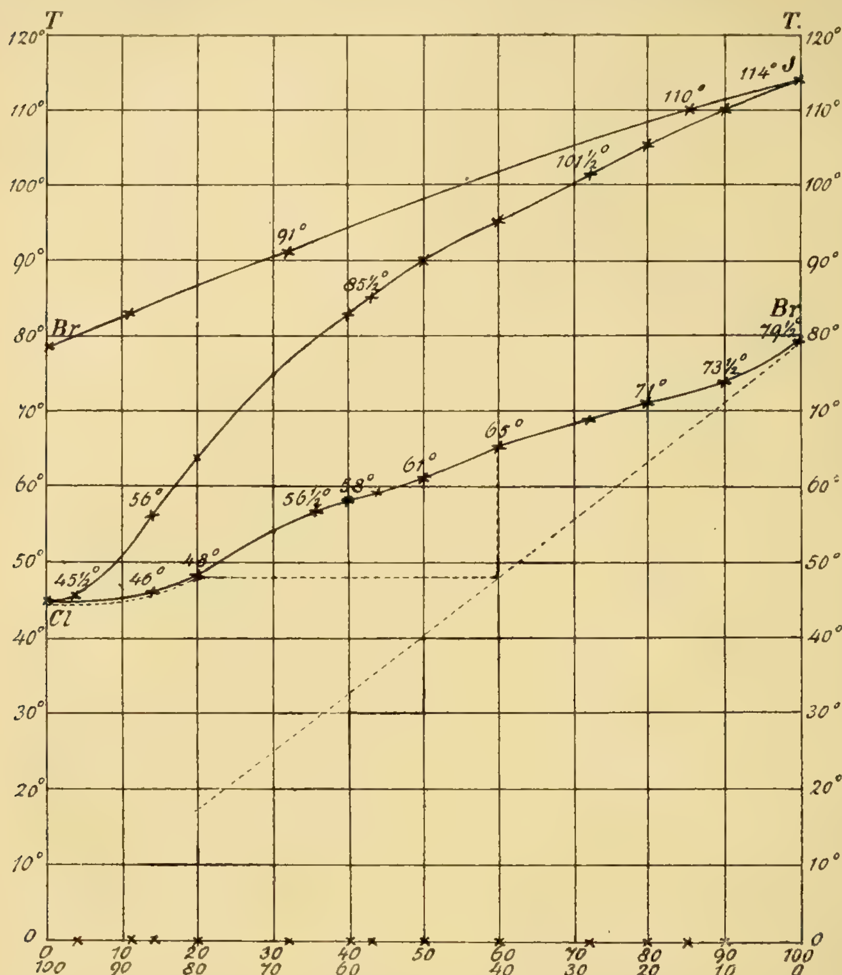


Fig. 9. Binaire smeltlijnen van de drie gehalogeneerde benzoëzure methylesters.

De smeltlijn *Br-J*-verbinding, wijkt praktisch niet van de rechte lijn af: 't verschil is zeer gering. De smeltpuntsverlaging van 't *J*-derivaat is dus praktisch recht evenredig met 't aantal toegevoegde molekulen der *Br*-verbinding.

De smeltlijnen *Cl-J-* en *Cl-Br*-verbinding hebben een analoog verloop, d. w. z. alle smeltpunten liggen tusschen 't laagste en 't hoogste smeltpunt in. Beide smeltlijnen behooren tot het *stijgende* type van Roozeboom, zooals dit bij isodimorfe stoffen kan optreden. De onderste tak, en de mengingsgrenzen waren langs thermometrischen weg niet te vinden. Weliswaar kan 't bestaan dezer tweede takken worden bewezen, en liggen deze zelfs vrij ver van de bovenste takken af,

— althans aan de zijde der hoogstsmeltende verbindingen, — zooals ook Dr. B. R. DE BRUYN kon konstateeren. Echter is 't niet mogelijk, deze lijn met voldoende nauwkeurigheid te bepalen. Het verloop der afkoelingskromme is namelijk van zoodanigen aard, dat eene diskontinuïteit op te merken valt, uit welke men het reeds bovengenoemde besluit kan trekken, dat de onderste tak der smeltlijn, — althans aan de zijde der *rhombische* mengkristallen, — op vrij aanzienlijken afstand van den bovensten tak verwijderd is; echter is die richtingsverandering der afkoelingslijn zóó gering en vlak verloopend, dat de ware ligging van het te zoeken punt op den ondersten tak toch niet met zekerheid kan aangegeven worden.

Het bepalen der menggrenzen door onderzoek der vaste phasen, welke met oplossingen van bekend gehalte in evenwicht zijn, stuitte af op moeilijkheden van analytischen aard. Derhalve werd eene poging gedaan, om die menggrenzen langs kristallografischen weg te bepalen. Daartoe werden oplossingen van mengsels der beide esters, b.v. van den *chloor*-, en den *broom*-ester, in aether + alkohol bereid, en de door langzame verdamping verkregen, homogene mengkristallen, stuk voor stuk kristallografisch onderzocht, en vervolgens hun smeltpunt bepaald, nl. de temperatuur, waarbij het laatste partikeltje vaste stof in de omringende gesmolten massa verdwijnt. Mag men aannemen, dat dit laatste vaste deeltje, in elk der onderzochte gevallen inderdaad ten opzichte der gesmolten massa in *stabiel* evenwicht verkeert, dan geeft de aldus gevonden temperatuur, door vergelijk met den reeds gevonden bovensten tak, de molekuulprocentische samenstelling van 't onderzochte mengkristal aan.

Neemt men weinig van den *Cl*-ester, en veel van den *Br*-ester, dan kristalliseeren uit de alkoholische oplossing *monokliene* mengkristallen uit, welke geheel den vorm en de hoekwaarden van den monoklienen *Cl*-ester zèlve, bezitten. Van dergelijke kristallen werd nimmer een hooger smeltpunt gevonden dan $46^1/_2$° C. Bij omgekeerde verhouding der komponenten daarentegen zetten zich mengkristallen af van *rhombischen* vorm, geheel analoog aan den *Br*-ester. Bij deze kristallen werden smeltpunten gevonden, welke vanaf $79^1/_2$° tot 47° C. toe liepen; lager dan 47° C. werden ze niet gevonden.

Het heeft dus den schijn, alsof er, — aangenomen, dat het smeltpunt van de eindtermen der monokliene reeks, *praktisch* niet van de genoemde temperatuur van 47° C. verschilt, — *rhombische* mengfasen bestaan kunnen, welke zich bij 47° C. als overgangstemperatuur, *onmiddelijk* bij de monokliene termen aansluiten. Ik heb echter gevonden, dat rhombische mengkristallen van allerlei smeltpunten, te samen in een gesloten buisje gedurende vier maanden bewaard, troebel en

gedeeltelijk ondoorzichtig, met ruwe oppervlakte worden, zoodra hun smeltpunt *beneden* 65° C. daalt. Opmerkelijk is ook, dat de rhombische mengfasen dezer soort hoe langer zoo slechter gevormd zijn, en kromvlakkige, sterker getordeerd, en meer als in een soort dwangtoestand verkeerend, worden, naarmate hunne samenstelling meer van die bij 65° C., naar den monoklienen kant heen, gaat afwijken. Het schijnt mij toe, dat, onder aanname van de boven besproken hypothesen, alle rhombische mengfasen beneden 65° C. *metastabiele* toestanden vertegenwoordigen, welke met groote langzaamheid in den vasten staat gesplitst worden, om zich gedeeltelijk in monokliene termen om te zetten.

De smeltfiguur i. c. krijgt dan schematisch de gedaante van fig. 9; genoemde metastabiele toestanden zijn dan punten, gelegen op het *verlengde* gedeelte van den ondersten tak rechts, welke de samenstelling der met de gesmolten massa koëxisteerende rhombische mengkristallen aangeeft. De „stabiele" hiaat in de mengingreeks strekt zich dan uit van circa 18°/₀ *Br*-verbinding tot 60°/₀ van dit lichaam.

Uit een en ander volgt, dat, tengevolge van de *zeer langzame* omzetting der rhombische mengkristallen, met eene mengverhouding beneden 60°/₀ *Br*-ester, in monokliene met minder dan 60°/₀ nevens rhombische, — ook langs dèzen weg eene scherpe bepaling der menggrenzen niet geleverd kan worden.

Nog lastiger dan in 't beschreven geval, geschiedt dit bij 't stelsel: *Cl*-ester + *J*-ester.

Dáár is de eindterm van de monokliene mengingsreeks nog veel dichter bij de as gelegen dan in het besproken geval. Tengevolge van het zeer groote oplosbaarheidsverschil der *Cl*-, en der *J*-verbinding, verkrijgt men hier uit alkoholische oplossingen nooit iets anders dan *rhombische*, zeer fijne naaldjes, terwijl de monokliene phasen zóó onduidelijk kristalliseeren, dat ze voor dieper onderzoek totaal ongeschikt zijn.

De *Br*-, en de *J*-ester kristalliseeren gemakkelijk te samen in *alle* verhoudingen, met hoekwaarden, welke weinig van die der komponenten verschillen. Ook lieten zich aan zulke mengfasen geen optische anomalieën konstateeren. Uit een en ander volgt, dat aan deze twee halogeensubstitutieprodukten eene analoge molekulaire struktuur toekomt. Hunne molekulaire volumina in den vasten toestand komen dan ook zéér wel overeen; het verschil is geringer dan tusschen die van *Cl*-, en *Br*-verbinding.

Wat voorts de smeltpuntsdaling van de hoogstsmeltende verbinding aangaat, door toevoeging van de laagstsmeltende, zoo is deze *niet*,

— zooals bij 't stelsel van *Br*- + *J*-verbinding — evenredig met 't aantal toegevoegde molekulen. Bij de mengsels van *Cl*- en *J*-ester liggen de waargenomen verlagingen steeds op eene kromme, welke *boven* de lijn der evenredige smeltpuntsverlaging valt; bij het systeem *Cl*- en *Br*-ester, op eene twee-periodische kromme, welke *onder* de genoemde rechte lijn valt.

Ten slotte zij nog opgemerkt, dat de zich uit alkoholische oplossingen afzettende mengfasen, een grooter gehalte aan de hoogstsmeltende komponent bezitten, dan de oplossing, waaruit ze ontstaan zijn. Zoo werden uit eene oplossing, welke 20 °/₀ *Br*-ester en 80 °/₀ *Cl*-ester bevatte, 't eerst mengkristallen (rhombische) afgezet, welke een smeltpunt van 57° aanwezen, overeenkomend met een aanzienlijk hooger percentage der *Br*-verbinding, dan 20 °/₀.

De *Chloor*-verbinding, welke *monoklien* is, met:

$$a : b : c = 1{,}8626 : 1 : 3{,}4260, \text{ en } \beta = 64°18'$$

en de vormen:

$a = \{100\}, c = \{001\}, r = \{\bar{1}02\}, p = \{210\}, t = \{011\}, o = \{\bar{1}11\}, x = \{111\}, \omega = \{\bar{1}13\}$.

vertoont een habitus, welke in geenen deele dien der beide andere derivaten nabij komt, ofschoon genoemde habitus, zooals uit de fig. 1—5 blijkt, in hooge mate variabel is met de keuze van oplosmiddel en kristallisatie-temperatuur.

De habitus van *Br*- en *J*-verbinding is daarentegen volkomen analoog; bij de *J*-ester is hij bovendien onder verschillende kristallisatie-omstandigheden toch zeer konstant (fig. 8), terwijl hij bij den *Br*-ester nog eenigszins veranderlijk is (fig. 6 en 7), hoewel lang zoo sterk niet meer als bij het *Cl*-derivaat. Met stijgend atoomgewicht der halogenen neemt hier dus de veranderlijkheid van den kristalhabitus met de verandering van kristallisatie-omstandigheden, belangrijk, en gradueel af.

Het spec. gewicht der drie verbindingen, hun aequivalent-volume, en hunne topische parameters zijn:

Cl-ester: $d_{20°} = 1{,}382$; $V = 123{,}37$. $\chi : \psi : \omega = 5{,}1731 : 2{,}7774 : 9{,}5153$.

Br-ester: $d_{20°} = 1{,}689$; $V = 127{,}29$. $\chi : \psi : \omega = 6{,}6611 : 4{,}7691 : 4{,}0070$.

J-ester: $d_{20°} = 2{,}020$; $V = 129{,}70$. $\chi : \psi : \omega = 6{,}8179 : 4{,}8203 : 3{,}9464$.

Opgemerkt zij hier nog, dat de smeltpunten der drie esters *regelmatig* met $35\frac{1}{2}$° C. opklimmen, *ondanks* 't verschil in kristalvorm: 44°—$79\frac{1}{2}$°—114°.

Het bovenstaande laat geene andere verklaring toe, dan de aanname, dat alle drie de gehalogeneerde esters *dimorf* zijn, en wel

moet de *Cl*-ester nog in eenen minder stabielen *rhombischen* vorm bestaan, de *Br*- en de *J*-esters nog in een minder stabielen *monoklienen* vorm. In eene der verhandelingen [1]) van BRUNI wordt een „monokliene" *p-Broombenzoëzure Methylester* beschreven door een Italiaansch onderzoeker, en wel, om eene „isomorfie" te bewijzen met den analogen *p-Nitrobenzoëzuren ester*. Genoemde metingen staan echter in absoluut geen verband met die, aan het *p-Chloorbenzoäat* verricht, zoodat deze monokliene vorm in geen geval de bedoelde kan zijn. Trouwens de aldaar gemeten hoekwaarden aan het *p-Broom-derivaat* komen geen van allen overeen met die aan een der door mij gemeten kristallen. Het schijnt mij twijfelachtig, of de metingen, in BRUNI's verhandeling vermeld, wel juist zijn, — òf dat de onderzoeker i. c. misschien in 't geheel geen *p-Broombenzoëzuren Methylester* in handen heeft gehad. Alle pogingen, door mij in 't werk gesteld, om van dit lichaam een anderen kristalvorm in handen te krijgen dan den beschreven *rhombischen* vorm, bleven vruchteloos, terwijl in de Italiaansche verhandeling de vermeende „monokliene" vorm als een volkomen stabiele voorgesteld wordt, welke dus doorloopend optreedt.

Om eene eventueel aanwezige dimorfie dezer lichamen te konstateeren, heb ik gebruik gemaakt van LEHMANN's mikroskopische methode, en wel met behulp van het door hem gekonstrueerde kristallisatie-mikroskoop. Echter bleek een positief resultaat in geen dezer gevallen verkregen te kunnen worden. Wel meen ik bij elk dezer drie lichamen twee verschillende wijzen van kristallisatie onder het mikroskoop te kunnen onderscheiden, en wel eenerzijds lange, fijnere naalden, anderzijds parallelogrammatisch begrensde, vlakke naalden, welke hooger interferentiekleuren vertoonden, en die, evenals de eerstgenoemde naalden, normaal op de lengterichting uitdooven. Echter is 't verschil, — indien 't al aanwezig is, — zóó onduidelijk, dat ik, vooral met het oog op de neiging dezer lichamen, om hunnen kristal*habitus* onder gevarieerde omstandigheden in zoo hooge mate te veranderen, — *niet* durf besluiten tot eene reeds nù vastgestelde dimorfie. Ook proeven met aan den *Chloor*-ester rijkere of armere mengsels vertoonden dezelfde eigenschappen. Het is dus zeer wel mogelijk, dat men voor elk der drie lichamen twee vormen heeft, *bewezen* echter is 't niet, en evenmin kon gekonstateerd worden, of bij de gegeven omstandigheden, beide eventueel aanwezige vormen tot elkaar in de verhouding van monotropie of enantiotropie stonden.

Voorts mogen hier nog enkele korte gegevens omtrent de gehalogeneerde benzoëzuren meegedeeld worden.

[1]) BRUNI en PADOA, Gazz. Chimic. Ital. (1904). **34**a. 133—143; Rendic. Lincei (1903). 5a. **12**. 348.

1. Het *p-Chloorbenzoëzuur*, Smpt. 243° C., is door FELS gemeten (Z. f. Kryst. **32**, (1900) 389). Het is monoklien-prismatisch, met $a:b:c = 1,2738 : 1 : 3,3397$, en $\beta = 78°24\frac{1}{2}'$, De waargenomen vormen hebben ingewikkelde symbolen: behalve $a\{100\}$ en $c = \{001\}$, vindt hij: $d = \{\bar{2}07\}$, $o = \{111\}$, $e = \{\bar{2}33\}$, $u = \{\bar{3}22\}$, $r = \{\bar{4}11\}$. 't Spec. Gew. = 1,541.

2. Het door mij gesyntheseerde *p-Fluoorbenzoëzuur*, Smpt. 182° C. is eveneens monoklien-prismatisch. Kent men aan de hier optredende vormen de symbolen toe: $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $r = \{\bar{2}03\}$, $s = \{403\}$ en $q = \{043\}$, waarbij dus de indices analoog zijn aan de boven aangegevene, dan worden de parameters:

$$a:b:c = 1,1917 : 1 : 3,1825$$
$$\beta = 78°16'.$$

Ofschoon er hier een niet te ontkennen verschil in habitus bestaat, geloof ik toch tot eene direkte *isomorfie* van de *Cl*-, en de *Fl*-verbinding te mogen besluiten. Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden. Het smeltpunt van 't *p-Fluoorbenzoëzuur* wordt door toevoeging der *Cl*-verbinding tevens verhoogd.

Hoekwaarden:

$$c':r = 69°56'$$
$$r:s = 15°36'$$
$$s:a = 16°14'$$
$$c:a = 78°16'$$
$$c:q = 76°28'$$
$$q_1:q_1 = 27°4'$$

De habitus is duntafelig naar *c*. met rechthoekigen omtrek. De kristallen zijn uit alkohol + aether verkregen, en gewoonlijk slecht gevormd. De uitdooving op *c* is georiënteerd.

3. Het *p-Broombenzoezuur*, smeltpunt: 252° C., werd in zeer kleine kristalletjes door mij verkregen uit aethylacetaat + benzol, welke echter zeer slecht gevormd waren. Zij zijn monoklien, en waarschijnlijk geheel isomorf met de beide andere zuren. De hellingshoek bedraagt ongeveer $78^2/_8°$.

4. Het *p-joodbenzoezuur* kon tot dusverre niet in meetbare kristallen verkregen worden, wegens zijne geringe oplosbaarheid in de meeste organische oplosmiddelen. Zijn smeltpunt ligt bij 267° C., dus hooger dan dat van 't *Br*-derivaat. Eene direkte isomorfie met de drie overige halogeen-benzoëzuren is niet onwaarschijnlijk.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE biedt eene mededeeling aan van den Heer W. A. VERSLUYS: „*De Plückersche equivalenten van een cyclisch punt eener ruimtekromme*".

(Mede aangeboden door den Heer D. J. KORTEWEG).

Indien een ruimtekromme C vertoont een hoogere singulariteit (cyclisch punt) van den graad n, van de rang r en van de klasse m, dan is zij volgens HALPHEN [1]) voor te stellen, in de nabijheid van dit bijzondere punt M, door de volgende reeks ontwikkelingen:

$$x = t^n,$$
$$y = t^{n+r}\,[t],$$
$$z = t^{n+r+m}\,[t],$$

waarbij $[t]$ voorstelt een willekeurige machtreeks van t, beginnend met een constanten term.

Indien n, r en m voldoen aan de voorwaarden dat onderling priem zijn:

$$\begin{array}{ll} 1^0 & n \text{ en } r, \\ 2^0 & r \text{ en } m, \\ 3^0 & n \text{ en } r+m, \\ 4^0 & n+r \text{ en } m \end{array} \qquad (A)$$

dan is deze hoogere singulariteit $M\,(n, r, m)$ voor de formules van CAYLEY-PLÜCKER en voor het geslacht equivalent met de volgende aantallen gewone singulariteiten:

$$\begin{array}{l} n-1 \text{ keerpunten } \beta, \\ \frac{(n-1)(n+r-3)}{2} \text{ dubbelpunten } H, \\ m-1 \text{ stationnaire vlakken } \alpha, \\ \frac{(m-1)(m+r-3)}{2} \text{ dubbelvlakken } G, \\ r-1 \text{ stationnaire raaklijnen } \theta, \\ \frac{(r-1)(r+m-3)}{2} \text{ dubbelbeschrijvenden } \omega_1, \\ \frac{(r-1)(r+n-3)}{2} \text{ dubbelraaklijnen } \omega_2. \end{array} \qquad (B)$$

Voor een kromme met alleen gewone singulariteiten heeft men steeds $\omega_1 = \omega_2$.

[1]) Bull. d. l. Soc. Mat. d. France t. VI p. 10.

Vertoont de kromme hoogere bijzonderheden dan zullen de raaklijnen in deze bijzondere punten niet behoeven te tellen voor evenveel dubbelraaklijnen aan de kromme als zij moeten tellen voor dubbelbeschrijvenden van het bij de kromme behoorend ontwikkelbaar regelvlak. Het getal ω zal dan verschillend zijn voor de formules van CAYLEY-PLÜCKER, die betrekking hebben op een doorsnede en voor die formules, welke betrekking hebben op een projectie, m.a.w. de singulariteit ω eener ruimtekromme voorkomend in een term $(x+\omega)$ is niet altijd de zelfde als degene die voorkomt in den term $(y+\omega)$.

De formule

$$y - x = \nu - \mu$$ [1])

is dus niet meer juist zoodra de kromme hoogere singulariteiten vertoont waarvoor de graad en de klasse ongelijk zijn.

Bovenstaande en ook de volgende resultaten gelden niet voor een gewoon keerpunt $\beta(2, 1, 1)$ en voor een gewoon stationnair vlak $\alpha(1, 1, 2)$ daar voor deze cyclische punten de voorwaarden (A) niet vervuld zijn.

Door het bijzondere punt M (n, r, m) gaan

$$\frac{n\,(n+2r+m-4)}{2}$$

takken der knoopkromme van het bij de kromme C behoorende ontwikkelbaar regelvlak O.

Deze takken raken alle in M aan de kromme C en hebben in M met de gemeenschappelijke raaklijn

$$\frac{(n+r)\,(n+2r+m-4)}{2}$$

samenvallende punten gemeen.

Deze takken hebben in M het zelfde osculatievlak als C en met dit osculatievlak hebben zij in M gemeen

$$\frac{(n+r+m)\,(n+2r+m-4)}{2}$$

samenvallende punten.

Uit de voorwaarden (A) volgt dat $(n+2r+m)$ even is, zoodat de drie bovenstaande getallen geheel zijn.

Het tweede pooloppervlak van O, voor een willekeurig punt, ontmoet in het punt $M\,(n, r, m)$ de keerkromme

---

1) SALMON. 3 Dim. § 327.

$$(n+r-2)\,(n+r+m)$$

maal, en de knoopkromme

$$\frac{n+2r+m-4}{2}\,(n+r-2)\,(n+r+m)$$

maal.

Ieder punt R, waar de raaklijn in M ontmoet nog een blad van 't oppervlak O, telt voor

$$r^2+rm-m-r$$

snijpunten van de knoopkromme met het tweede pooloppervlak.

In de vergelijking van CREMONA[1]), ter bepaling van λ (aantal keerpunten van de knoopkromme), moet dus voor ieder bijzonder punt $M\,(n, r, m)$ in het tweede lid der vergelijking toegevoegd worden een term

$$(n+r-2)\,(n+r+m).$$

In de vergelijking van CREMONA[2]), dienend ter bepaling van τ (aantal drievoudige punten der knoopkromme), moet dus voor ieder bijzonder punt $M\,(n, r, m)$ aan het tweede lid der vergelijking toegevoegd worden een term

$$\frac{n+2r+m-4}{2}\,(n+r-2)\,(n+r+m)$$

en voor de bijbehoorende punten R een term

$$(n+2r+m-4)\,(r+m)\,(r-1).$$

De vermindering van λ en τ voortspruitend uit de aanwezigheid van een punt $M\,(n, r, m)$ is niet gelijk aan de vermindering van λ en τ veroorzaakt door de gewone singulariteiten noodig om een singulariteit $M\,(n, r, m)$ te vormen. De equivalentie der in (B) gegeven waarden strekt zich dus niet uit tot aantallen, die gevonden worden met een tweede pooloppervlak.

Delft, November 1905.

---

1) CREMONA-CURTZE, Oberflächen § 104.

2) loc. cit. § 109.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE biedt eene mededeeling aan: *„Over een gewrongen oppervlak van den zesden graad en het nulde geslacht in de ruimte R_4 van vier afmetingen.”*

1. We beginnen met ons de volgende vraag te stellen:

„In de ruimte R_4 zijn drie vlakken $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ en in deze drie „projectief verwante stralenbundels willekeurig aangenomen. Gevraagd „de meetkundige plaats van de gemeenschappelijke transversaal der „drietallen met elkaar overeenkomende stralen.”

Notatie. We duiden de toppen der stralenbundels door O_1, O_2, O_3, drie overeenkomstige stralen en de transversaal van deze door l_1, l_2, l_3 en l, de snijpunten van l met l_1, l_2, l_3 door S_1, S_2, S_3 en de stralenbundels door $(l_1), (l_2), (l_3)$ aan. Verder mogen P_{23}, P_{13}, P_{12} de snijpunten der vlakken $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ twee aan twee en α het vlak $P_{23}\ P_{13}\ P_{12}$ aanwijzen, dat met elk der vlakken $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ een lijn gemeen heeft en wel met α_1 de lijn $P_{13}\ P_{12} = a_1$, met α_2 de lijn $P_{12}\ P_{23} = a_2$, met α_3 de lijn $P_{23}\ P_{13} = a_3$. Aangenomen wordt, dat geen der drie toppen O_1, O_2, O_3 met een der punten P_{23}, P_{13}, P_{12} samenvalt.

2. De beantwoording van de gestelde vraag levert geen moeielijkheid meer op, zoodra de meetkundige plaats van het punt S_1 in α_1 bekend is; dus zoeken we eerst deze. Omdat elke straal l_1 van den bundel (l_1) een enkel punt S_1 oplevert, is zij een rationale kromme, waarvan de graad het aantal malen, dat een transversaal l door O_1 gaat, met de eenheid overtreft. Nu gaan er door O_1 twee transversalen l. Want de vlakkenbundel $(O_1\ l_2)$ met $(O_1\ \alpha_2)$ tot dragende ruimte en $O_1\ O_2$ tot as teekent op de snijlijn m van $(O_1\ \alpha_2)$ met α_3 een puntreeks (P) af, die projectief verwant is met den stralenbundel (l_3), waaruit volgt, dat er twee stralen l_3 door hun overeenkomstig punt P gaan en er dus twee lijnen $O_1\ P$ zijn, die de overeenkomstige lijn l_3 snijden, d. w. z. twee transversalen l door O_1 gaan. Dus is de meetkundige plaats van S_1 een kubische kromme $s_1{}^3$, die O_1 tot dubbelpunt heeft, en vindt men voor de meetkundige plaatsen van S_2 en S_3 in α_2 en α_3 langs denzelfden weg rationale krommen $s_2{}^3$ en $s_3{}^3$ met O_2 en O_3 tot dubbelpunt.

3. Ter bepaling van den graad van het regelvlak der lijnen l onderzoeken we nu, wat dit regelvlak gemeen heeft met een willekeurige ruimte door α_1. Elk buiten α_1 gelegen punt Q, dat deze ruimte met het regelvlak gemeen heeft, levert een lijn l op, die twee punten met die ruimte gemeen heeft en dus geheel in die ruimte

ligt. Dus kan die ruimte buiten s_1^3 nog slechts een zeker aantal beschrijvende lijnen l van het regelvlak bevatten. Wijl de snijlijn van a_2 met de aangenomen ruimte door a_1 drie punten met s_2^3 gemeen heeft, is het gezochte aantal beschrijvende lijnen drie en moet het regelvlak, wijl het met de aangenomen ruimte een lijnenstel van den zesden graad gemeen heeft, een gewrongen oppervlak O^6 van den zesden graad zijn. Dus wordt het door een willekeurige ruimte volgens een ruimtekromme van den zesden graad gesneden; deze in het algemeen niet ontaardende doorsnee is rationaal, wijl haar punten één aan één overeenkomen met de lijnen l en dus met de stralen van elk der bundels (l_1), (l_2), (l_3). Dus is het oppervlak van het geslacht nul.

We noemen de bepaalde meetkundige plaats, — die echter nog niet de in den titel bedoelde is —, een oppervlak, om hiermee aan te duiden, dat het aantal punten tweevoudig oneindig is; door het predikaat „gewrongen" drukken we uit, dat het niet in een driedimensionale ruimte ligt.

4. Door de drie projectieve puntreeksen (A_1), (A_2), (A_3) te beschouwen, die de drie projectieve stralenbundels (l_1), (l_2), (l_3) op a_1, a_2, a_3 insnijden, bewijst men gemakkelijk, dat het vlak α drie beschrijvende lijnen van O^6 bevat. Want het gebeurt — zooals bekend is — driemaal, dat drie overeenkomstige punten A_1, A_2, A_3 der projectieve puntreeksen (A_1), (A_2), (A_3) in een zelfde rechte liggen, die dan een beschrijvende lijn l van O^6 wordt; immers de kegelsneden omhuld door de verbindingslijnen $A_1 A_2$ en $A_1 A_3$ van elk punt A_1 met de overeenkomstige punten A_2 en A_3 hebben buiten a_1 om nog drie gemeenschappelijke raaklijnen.

Op den regel, dat de raaklijnen in een punt van O^6 aan O^6 getrokken in een vlak liggen, maken de snijpunten van twee niet op elkaar volgende beschrijvende lijnen l een uitzondering. In zulk een punt, waardoor het oppervlak tweemaal gaat, zal bij elk der beide lijnen l een raakvlak behooren; dus kan het een „biplanair dubbelpunt" genoemd worden. Uit het bovenstaande nu blijkt, dat O^6 zes biplanaire dubbelpunten bezit, de drie punten O_1, O_2, O_3 en de drie snijpunten van de in α gelegen beschrijvende lijnen; bovendien zal aanstonds blijken, dat het aantal dier dubbelpunten in het algemeen zes is en het, zoo het zes overtreft, oneindig wordt, zooals dit plaats vindt bij het straks te bespreken oppervlak, dat in den titel wordt bedoeld.

5. We wijzen er op, dat het gevonden oppervlak O^6 bepaald

wordt door de projectieve overeenkomst der krommen s_1^3 en s_2^3 in α_1 en α_2 en toonen nu aan, dat deze overeenkomst, gekenmerkt door de bijzonderheid der op α_1 en α_2 gelegen overeenkomstige drietallen, niet is de algemeenste, die men zich denken kan. Daartoe nemen we twee rationale krommen s_1^3 en s_2^3 aan in twee vlakken α_1 en α_2, die we ons voor het gemak van de voorstelling voorloopig in onze ruimte gelegen denken, en onderstellen, dat deze krommen met de dubbelpunten O_1 en O_2 op de meest algemeene wijs met elkaar in projectieve verwantschap gebracht zijn. Zijn er dan — zoo vragen we — op s_1^3 drie in een rechte gelegen punten te vinden, waarmee op s_2^3 drie eveneens in een rechte gelegen punten overeenkomen? Het antwoord luidt bevestigend; wat meer zegt: elk punt van s_1^3 maakt eenmaal deel uit van zulk een drietal en de dragende lijnen vormen een stralenbundel. Stemt n.l. met het willekeurig op s_1^3 aangenomen punt A_1 het punt A_2 van s_2^3 overeen en wordt de centrale involutie der met A_1 op een rechte liggende punten B_1, C_1 van s_1^3 door $(B_1\, C_1)$, de niet centrale involutie der overeenkomstige punten B_2, C_2 van s_2^3 door $(B_2\, C_2)$ en de centrale involutie der met A_2 op een rechte liggende punten B_2', C_2' van s_2^3 door $(B_2'\, C_2')$ voorgesteld, dan hebben de beide involuties $(B_2\, C_2)$, $(B_2'\, C_2')$ een puntenpaar gemeen. Als B_2°, C_2° dit paar is en hiermee op s_1^3 het paar B_1°, C_1° overeenstemt, zijn A_1, B_1°, C_1° en A_2, B_2°, C_2° twee op rechten liggende overeenkomstige drietallen. Is nu Q_1 het snijpunt van twee dergelijke lijnen l_1', l_1'' in α_1 en Q_2 het snijpunt der overeenkomstige lijnen l_2', l_2'' in α_2, dan moet de tripelinvolutie $(A_1\, B_1\, C_1)$ door de lijnen door Q_1 in s_1^3 ingesneden overeenkomen met de tripelinvolutie $(A_2\, B_2\, C_2)$ door de lijnen door Q_2 in s_2^3 ingesneden; waarmee dan het boven beweerde bewezen is.

Met behulp van deze beschouwing wordt nu gemakkelijk aangewezen, in hoever de bijzonderheid der op α_1 en α_2 liggende overeenkomstige drietallen een daadwerkelijke is of een schijnbare. Met betrekking tot de in onze ruimte neergelegde vlakken α_1 en α_2 is zij klaarblijkelijk een schijnbare; want het gebeurt dan niet slechts eenmaal maar een oneindig aantal malen, dat met drie punten van s_1^3 op een rechte drie eveneens op een rechte liggende punten van s_2^3 overeenkomen. Worden de vlakken α_1 en α_2 in R_4 zoo geplaatst, dat een willekeurig punt P_1 van α_1 met een willekeurig punt P_2 van α_2 samenvalt, dan zullen echter de drie punten, waarin s_1^3 gesneden wordt door de lijn $P_1\, Q_1$ wel met drie op een rechte liggende punten van s_2^3 overeenstemmen, doch de lijn door Q_2, die de laatste drie punten draagt, in het algemeen niet door $P_2 = P_1$ gaan. Dan zijn er dus door het snijpunt P_{12} der vlakken α_1 en α_2

geen lijnen a_1 en a_2 te trekken, die s_1^3 en s_2^3 in overeenkomstige drietallen snijden.

6. We beschouwen nu het meer algemeene geval van twee zoo in α_1 en α_2 gelegen projectief verwante krommen s_1^3 en s_2^3, dat er door het snijpunt P_{12} geen drietallen van overeenkomstige punten dragende lijnen a_1 en a_2 te trekken zijn. De redeneering, die voerde tot den graad van het regelvlak, dat de meetkundige plaats is van de verbindingslijn der overeenkomstige punten dier krommen, blijft hier van kracht. We hebben dus slechts het aantal dubbelpunten te bepalen. Natuurlijk zijn O_1 en O_2 dubbelpunten. Zijn verder A_1A_2 en B_1B_2 twee elkaar buiten α_1 en α_2 snijdende beschrijvende lijnen, dan gaan A_1B_1 en A_2B_2, wijl ze elkaar snijden moeten, door P_{12}. Dus beschouwen we de centrale tripelinvolutie $(A_1\, B_1\, C_1)$ door den stralenbundel met P_{12} tot top in s_1^3 ingesneden en de niet centrale tripelinvolutie $(A_2\, B_2\, C_2)$ der overeenkomstige drietallen van s_2^3; de laatste levert dan als omhullende der zijden van de driehoeken $A_2\, B_2\, C_2$ een bepaalde involutiekromme, die ons door het aantal harer door P_{12} gaande raaklijnen het aantal der niet in α_1 en α_2 liggende dubbelpunten van het nieuwe oppervlak O^6 doet kennen. Nu is de klasse der bedoelde involutiekromme vier; want door het dubbelpunt O_2 van s_2^3 gaan klaarblijkelijk vier raaklijnen. Komen met de twee in O_2 samenvallende punten van s_2^3 op s_1^3 de punten M_1, N_1 overeen en snijden $P_{12}\, M_1$ en $P_{12}N_1$ de kromme s_1^3 nog in de paren M_1', M_1'' en N_1', N_1'', dan zijn de verbindingslijnen van P_{12} met de overeenkomstige punten M_2', M_2'', N_2', N_2'' de eenige raaklijnen der involutiekromme, die door P_{12} gaan. Dus heeft O^6 ook hier zes dubbelpunten.

7. Het is nu gemakkelijk in te zien, dat het eerste oppervlak O^6 der drie projectieve stralenbundels teruggevonden wordt, als de verwantschap der krommen s_1^3 en s_2^3 zoodanig gegeven is, dat door het snijpunt P_{12} van α_1 en α_2 lijnen a_1 en a_2 gaan, die twee drietallen van overeenkomstige punten dragen. Het vlak a_1a_2 is dan weer een vlak α door drie beschrijvende lijnen van O^6 en de lijn a_2 vertegenwoordigt drie der vier door P_{12} aan de boven gevonden involutiekromme te trekken raaklijnen, terwijl de vierde raaklijn een niet in α_1, α_2 of α gelegen dubbelpunt vinden doet. Snijdt men nu het oppervlak door de ruimte bepaald door α en dit dubbelpunt, dan zal de doorsnee bestaan uit de drie beschrijvende lijnen in α en een kromme van den derden graad met een dubbelpunt, d. w. z. een rationale vlakke kubische kromme. Het vlak dier kromme is

dan het vlak α_3, het dubbelpunt dier kromme het punt O_3 der eerste voortbrenging.

8. We vragen, wat er ontstaat, als de vlakken α_1 en α_2 zoo in R_4 geplaatst worden, dat de punten Q_1 en Q_2 samenvallen en derhalve elke lijn door het punt van samenvalling P_{12} in α_1 getrokken als lijn a_1 te beschouwen is. We vinden dan, dat aan elke lijn a_1 door P_{12} in α_1 een bepaalde lijn a_2 door P_{12} in α_2 beantwoordt en er dus een oneindig aantal vlakken α is. De meetkundige plaats dezer vlakken α is een kwadratische kegelruimte met P_{12} tot top; want de stralenbundels der met elkaar overeenstemmende lijnen a_1, a_2 door P_{12} in α_1, α_2 zijn blijkbaar projectief verwant. Deze kwadratische kegelruimte moet, wijl ze alle beschrijvende lijnen van O^6 bevat, dit gewrongen regelvlak zelf bevatten.

Nu de beschrijvende lijnen van dit bijzondere oppervlak O^6, dat het boven in den titel bedoelde oppervlak is, zich groepeeren tot in een vlak gelegen drietallen, moet er een meetkundige plaats van dubbelpunten zijn. Deze is van den vierden graad. Projecteeren we n.l. het oppervlak O^6 door middel van de juist gevonden kwadratische kegelruimte uit P_{12} op een willekeurige P_{12} niet bevattende ruimte, dan is de projectie een kwadratisch regelvlak, dat de projecties der vlakken α tot een stel van beschrijvende lijnen heeft. Van dit oppervlak O^2 vormen de projecties van α_1 en α_2 dus twee lijnen van het andere stel; want elk dier beide vlakken heeft met elk der vlakken α een lijn gemeen en hieruit volgt, dat de doorsneden van α_1 en α_2 met de projectieruimte een punt gemeen moeten hebben met de doorsneden van de vlakken α met die projectieruimte. In die projectieruimte bevat elk vlak door een der beide lijnen dus een lijn van het met de vlakken α overeenkomende stel en derhalve de projecties van vier dubbelpunten en wel een op de eerste en drie op de tweede lijn. Dus is de projectie der dubbelkromme uit P_{12} op de aangenomen projectieruimte een op O^2 liggende kromme van den vierden graad, die met elk der beschrijvende lijnen van het eene stel één, met elk der beschrijvende lijnen van het andere stel drie punten gemeen heeft. Dus is de dubbelkromme zelf een gewrongen kromme van den vierden graad; even als haar projectie is zij rationaal.

Uit de beschouwing van het oppervlak O^2 blijkt nu tevens, dat het oppervlak O^6 een oneindig aantal vlakken toelaat, die het volgens een rationale kubische kromme snijden, n.l. elk vlak door P_{12} en een der lijnen van het stel, waartoe de projecties van α_1 en α_2 behooren.

We vinden dus nu de volgende stelling:

„Als we in twee vlakken α_1 en α_2 twee projectief verwante rationale „kubische krommen aannemen, in deze vlakken de toppen Q_1, Q_2 der „overeenkomstige centrale tripelinvoluties op die krommen bepalen „en nu de vlakken zoo in R_4 plaatsen, dat Q_1 en Q_2 in het snij-„punt P_{12} der vlakken samenvallen, dan is de meetkundige plaats „van de verbindingslijn der paren overeenkomstge punten der kubische „krommen een gewrongen oppervlak met de volgende eigenschappen:

a. „het wordt uit P_{12} geprojecteerd door een kwadratische kegel-„ruimte, waarop twee stel vlakken liggen;

b. „het wordt door elk vlak van het eene stel volgens een „kubische kromme met een dubbelpunt, door elk vlak van het andere „stel volgens drie beschrijvende lijnen gesneden;

c. „de kubische krommen in twee vlakken van het eerste stel „kruisen elkaar en evenzoo de drietallen van lijnen in twee vlakken „van het tweede stel; daarentegen wordt elke kubische kromme „door elke beschrijvende lijn gesneden;

d. „de beschrijvende lijnen brengen alle kubische krommen en „de kubische krommen brengen alle beschrijvende lijnen in onder-„linge projectieve verwantschap."

9. Uit het voorgaande volgt nu onmiddellijk, dat het gewrongen regelvlak met een dubbelkromme k^4 op een plat vlak kan worden afgebeeld. Nemen we n.l. in een vlak σ twee stralenbundels met verschillende toppen T_1, T_2 willekeurig aan en laten we drie willekeurig gekozen stralen a_1, b_1, c_1 van den eersten met drie rationale kubische krommen $s^3_{(a)}$, $s^3_{(b)}$, $s^3_{(c)}$ van O^6, drie willekeurig gekozen stralen a_2, b_2, c_2 van den tweeden met drie beschrijvende lijnen $l_{(a)}$, $l_{(b)}$, $l_{(c)}$ van O^6 overeenkomen, dan beantwoordt aan iedere rationale kubische kromme $s^3_{(p)}$ een bepaalde straal p_1 van den eersten, aan iedere beschrijvende lijn $l_{(q)}$ een bepaalde straal q_2 van den tweeden bundel en kan men dus het snijpunt van $s^3_{(p)}$ en $l_{(q)}$ aan het snijpunt van p_1 en q_2 toewijzen. De uitzonderingselementen dier afbeelding zijn onmiddellijk gevonden. Komt met de verbindingslijn van de toppen der stralenbundels tot den eersten bundel gerekend de kromme s^3, tot den tweeden bundel gerekend de beschrijvende lijn l overeen en is S het snijpunt van s^3 en l, dan beantwoordt aan het punt T_1 de lijn l, aan het punt T_2 de kromme s^3 en omgekeerd aan het punt S de lijn $T_1 T_2$. Met elk punt P der dubbelkromme k^4 komen twee met T_1 op een rechte lijn gelegen punten P', P'' van σ overeen, wijl bij het overeenkomen van $s^3_{(p)}$ met $l_{(p)}$ het dubbelpunt

van $s^3_{(p)}$ twee verschillende punten vertegenwoordigt en met dit punt twee punten van $l_{p)}$ overeenstemmen. Wijl T_1 deel uitmaakt van twee afbeeldende paren, de paren behoorende bij de dubbelpunten op de aan T_1 beantwoordende beschrijvende l, is dit punt dubbelpunt en deze dus van den vierden graad. Dit blijkt ook door de stralen van den anderen bundel te beschouwen. Op elken straal q liggen twee punten der kromme, deel uitmakende van paren beantwoordende aan de op l_q gelegen punten der dubbelkromme, terwijl T_2 met het dubbelpunt der kromme s^3 overeenkomt en dus eveneens dubbelpunt der kromme is. Dus beantwoordt aan de dubbelkromme k^4 in σ een kromme $k'^4(T_1^2, T_2^2)$, die T_1 en T_2 tot dubbelpunten heeft en van het geslacht één is. En met de rationale ruimtedoorsneden k^6 van O^6 komen in σ krommen $k'^4(T_1, T_2^3)$ door T_1 met T_2 tot drievoudig punt overeen, wat onmiddellijk gevonden wordt, als men bedenkt, dat een willekeurige ruimte met elk der rationale kubische krommen van O^6 drie en met elke beschrijvende van O^6 een punt gemeen heeft. Naar behooren heeft elk dier rationale krommen $k'^4(T_1, T_2^3)$ met de afbeelding $k'^4(T_1^2, T_2^2)$ der dubbelkromme k^4 buiten T_1 en T_2 vier puntenparen gemeen, beantwoordende aan de vier in de gekozen ruimte liggende punten der dubbelkromme en snijden twee krommen $k'^4(T_1, T_2^3)$ elkaar buiten T_1 en T_2 in zes punten, beantwoordende aan de zes snijpunten van O^6 met het vlak van doorsnee der beide ruimten.

10. De meetkundige plaats der koorden van een gewrongen kromme van den vierden graad is een gebogen ruimte van den derden graad, die de bedoelde kromme tot dubbelkromme heeft. Want het tweevoudig oneindig aantal koorden levert een drievoudig oneindig aantal punten en van deze liggen er drie op een willekeurige rechte lijn l, omdat de kromme zich uit l op een l niet snijdend vlak als een rationale kromme van den vierden graad projecteert en deze vlakke kromme drie dubbelpunten bezit. Passen we dit toe op de dubbelkromme k^4 van O^6 en bedenken we, dat alle beschrijvende lijnen van dit regelvlak koorden zijn van k^4, dan vinden we:

„Het gewrongen regelvlak O^6 met een dubbelkromme k^4 is de „volledige doorsnee van een kwadratische kegelruimte met een „gebogen ruimte van den derden graad, waarvan de eerste eenmaal, „de tweede tweemaal door k^4 gaat".

Terwijl de kubische ruimte de meetkundige plaats der koorden van k^4 is, is de kwadratische kegelruimte met P_{12} tot top de meetkundige plaats der door P_{12} gaande drievlakken dier kromme.

Het gewrongen oppervlak O^6 met een dubbelkromme k^4 is door deze kromme en het punt P_{12} bepaald. Wijl P_{12} willekeurig ligt met betrekking tot k^4, is elke gewrongen kromme k^4 in R_4 dubbelkromme van een viervoudig oneindig aantal oppervlakken O^6.

11. We merken op, dat het beschouwde geval der overeenkomst van de krommen s_1^3 en s_2^3, waarbij een gewrongen regelvlak met een dubbelkromme k^4 ontstaat, niet is het meest bijzondere, dat men zich denken kan. Als men n.l. — in plaats van uit te gaan van twee in α_1 en α_2 willekeurig gekozen rationale krommen s_1^3 en s_2^3 — begint met de puntvelden α_1 en α_2 met elkaar in collineaire verwantschap te brengen om daarna twee in deze verwantschap met elkaar overeenstemmende rationale kubische krommen s_1^3 en s_2^3 aan te nemen, dan komen natuurlijk met *elke* drie op een rechte liggende punten van s_1^3 drie eveneens op een rechte liggende punten van s_2^3 overeen en kan derhalve voor het boven bepaalde puntenpaar Q_1, Q_2 *elk* overeenkomstig puntenpaar van α_1, α_2 aangenomen worden. In dit bijzondere geval zal reeds bij willekeurige plaatsing in R_4 een vlak α door drie beschrijvende lijnen optreden en de plaatsing, waarbij een oneindig aantal dier vlakken optreedt, op een tweevoudig oneindig aantal verschillende wijzen kunnen geschieden; in het laatste geval gaan echter de drie in een vlak α liggende beschrijvende lijnen door een punt, wijl de op de snijlijnen a_1, a_2 van dit vlak met α_1, α_2 liggende puntreeksen perspectief verwant zijn, zoodat de meetkundige plaats der dubbelpunten in plaats van een k^4 een kegelsnee wordt. In beide gevallen ontstaan dan oppervlakken O^6, die ook hierin van de boven beschouwde verschillen, dat ze niet slechts een enkelvoudig maar een tweevoudig oneindig aantal ruimten door drie beschrijvende lijnen toelaten.

12. Ook bij het uitgaan van twee projectieve rationale krommen s_1^3, s_2^3 in niet projectief verwante velden blijft er nog een groot aantal bijzondere gevallen te beschouwen over. Zoo kan het snijpunt P_{12} der vlakken α_1, α_2

a. op een der krommen s^3 liggen,

b. op de beide krommen s^3 liggen,

c. op de beide krommen s^3 liggen en met zich zelf overeenkomen,

d. het dubbelpunt zijn van een der krommen s^3,

e. het dubbelpunt zijn van een der krommen en op de andere liggen,

f. het dubbelpunt zijn van een der krommen en op de andere een der twee met dit dubbelpunt overeenkomende punten uitmaken,

g. het dubbelpunt zijn van beide krommen,

h. het dubbelpunt zijn van beide krommen en wel zoo, dat het eene paar in dit dubbelpunt saamgevallen punten een punt overeenkomstig gemeen heeft met het andere,

i. het dubbelpunt zijn van beide krommen en wel zoo, dat de paren in dit punt saamgevallen punten met elkaar overeenstemmen.

Natuurlijk wordt dit aantal nog vermeerderd, als men verder toelaat, dat de puntvelden α_1, α_2 projectief verwant zijn. We zien er van af, al deze bijzondere gevallen nader te onderzoeken. Ook denken we er niet aan hier de gewrongen regelvlakken te onderzoeken, die in beide gevallen van projectieve of niet projectieve puntvelden α_1, α_2 ontstaan als de meetkundige plaats der verbindingslijn P_1P_2 van overeenkomstige punten P_1, P_2 van andere krommen van hetzelfde geslacht en van denzelfden graad, die projectief met elkaar verwant zijn. Alleen merken we op, dat deze regelvlakken in het geval der projectief verwante puntvelden α_1, α_2 gelegen zullen zijn op de meetkundige plaats der verbindingslijn P_1P_2 van overeenkomstige punten P_1, P_2 der vlakken α_1, α_2, die een kwadratische of een kubische ruimte is, naarmate α_1 en α_2 hun snijpunt P_{12} al dan niet overeenkomstig gemeen hebben.

13. We eindigen met de afleiding der vergelijkingen van de boven gevonden kubische en kwadratische ruimten, die het oppervlak O^6 met de dubbelkromme k^4 gemeen hebben, en gaan daartoe van deze kromme uit. Is de kromme k^4 gegeven door het stelsel vergelijkingen

$$\varrho x_i = \lambda^i, (i = 0, 1, 2, 3, 4). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

— en zoo kan het coördinatensimplex altijd gekozen worden —, en heeft het punt, dat de top is van de kwadratische kegelruimte met betrekking tot hetzelfde simplex de coördinaten $(y_0, y_1, y_2, y_3, y_4)$, dan stellen de vergelijkingen

$$\begin{vmatrix} x_0 & x_1 & x_2 \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ x_2 & x_3 & x_4 \end{vmatrix} = 0 \quad , \quad \begin{vmatrix} x_0 & x_1 & x_2 & x_3 \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ y_0 & y_1 & y_2 & y_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_4 \end{vmatrix} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

die beiden ruimten voor. Men ziet n.l. onmiddellijk, dat de eerste determinant bij invoeging der betrekkingen (1) drie gelijke rijen vertoont en de kubische ruimte door de eerste vergelijking voorgesteld

de punten der kromme k^4 tot dubbelpunten hebben en dus elke koorde van k^4 bevatten moet. Verder is evenzoo duidelijk, dat de tweede determinant bij invoeging der betrekkingen (1) twee gelijke rijen en bij vervanging van x_i door y_i twee paar gelijke rijen vertoont, waaruit volgt, dat de kwadratische ruimte voorgesteld door de tweede vergelijking door k^4 gaat en een dubbelpunt heeft in y.

Een meer rechtstreeksche afleiding van de vergelijking der meetkundige plaats van de tweelijnen der kromme k^4 is reeds vroeger meegedeeld (*Verslag* der Februari-vergadering van 1899, deel VII, blz. 381). Zij berust op de bekende hulpstelling, volgens welke het product van twee matrices $M_1^{r,k}$ en $M_2^{r,k}$ met r rijen en k kolommen, naar de rijen genomen, identisch verdwijnt voor $r > k$. Deze zelfde hulpstelling voert tot de afleiding van de vergelijking der meetkundige plaats van de door $(y_0, y_1, y_2, y_3, y_4)$ gaande drievlakken van k^4. Een willekeurig punt P van het vlak $P_1\, P_2\, P_3$ door de met de parameterwaarden $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ overeenkomende punten P_1, P_2, P_3 van k^4 is voorgesteld door

$$\varrho\, x_i = p_1\, \lambda_1^i + p_2\, \lambda_2^i + p_3\, \lambda_3\,, \quad (i = 0, 1, 2, 3, 4) \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Gaat het vlak $P_1\; P_2\; P_3$ bovendien door het gegeven punt $(y_0, y_1, y_2, y_3, y_4)$, dan gelden ook de betrekkingen

$$\sigma\, y_i = q_1\, \lambda_1^i + q_2\, \lambda_2^i + q_3\, \lambda_3^i\,, \quad (i = 0, 1, 2, 3, 4) \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

en nu wordt de gezochte vergelijking gevonden door het elimineeren der negen grootheden $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, p_1, p_2, p_3, q_1, q_2, q_3$ uit de tien vergelijkingen (3) en (4). Dit geschiedt door invoeging van (3) en (4) in het linker lid der tweede vergelijking (2). Want hierdoor vindt men

$$\varrho^2\, \sigma^2 \begin{vmatrix} x_0 & x_1 & x_2 & x_3 \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ y_0 & y_1 & y_2 & y_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 \\ \lambda_1^2 & \lambda_2^2 & \lambda_3^2 \\ \lambda_1^3 & \lambda_2^3 & \lambda_3^3 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} p_1 & p_2 & p_3 \\ p_1\lambda_1 & p_2\lambda_2 & p_3\lambda_3 \\ q_1 & q_2 & q_3 \\ q_1\lambda_1 & q_2\lambda_2 & q_3\lambda_3 \end{vmatrix} = 0.$$

We beschouwden in de boven aangehaalde mededeeling vergelijkingen, die de uitbreiding van de eerste der vergelijkingen (2) op de kromme k^{2n} der ruimte R_{2n} vormen. In aansluiting hiermee merken we nog op, dat de tweede der vergelijkingen (2) overeenkomstige uitbreidingen toelaat, waarin die der eerste begrepen zijn. Deze zullen echter elders ontwikkeld worden.

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH biedt, mede namens den Heer N. H. COHEN, eene mededeeling aan: „*Over het voorkomen van β-amyrineacetaat in eenige guttapercha-soorten*”.

In het vorige jaar is door een van ons (v. R.) in de guttapercha van Payena Leerii[1]) eene bij 234° smeltende verbinding aangetroffen, waarvan aangetoond kon worden, dat zij *niet* identisch is met het in vele guttapercha-soorten voorkomende lupeolcinnamaat; de hoeveelheid was toen te gering voor verder onderzoek. Sinds werd van dat product iets meer bereid, zoodat vastgesteld kon worden, dat het door behandeling met alkoholische kali, azijnzuur en een bij 195° smeltenden alkohol geeft.

In het zittingsverslag van 25 Juni 1905 werd medegedeeld, dat hetzelfde product door een van ons (C.) in de djeloetoeng, afkomstig uit het melksap van Dyera-soorten, is gevonden. De identiteit werd aangetoond door vergelijking van de smeltpunten en door smeltpuntsbepalingen van de mengsels van beide stoffen.

Thans stond eene voldoende hoeveelheid ter beschikking om den aard der verbinding vast te stellen.

In de eerste plaats werd de stof eenige malen omgekristalliseerd en ten slotte in fraaie, lange, harde naalden verkregen, die bij 235° smolten (gecorr. smeltpunt 240°—241°).

De elementair analyse (door verbranding met loodchromaat) gaf:

			Berekend voor $C_{32}H_{52}O_2$
C	81.96	82.08.	C 82.06
H	11.24	11.27.	H 11.11

De verbinding is rechtsdraaiend. Voor het spec. draaiingsvermogen in eene oplossing in chloroform werd gevonden $[\alpha]_D = 81°.1$.

Zooals reeds vermeld, geeft de bij 235° smeltende stof bij koken met alkoholische kali azijnzuur, dat in het zilverzout werd omgezet. Eene zilverbepaling gaf 64.2 %, ber. 64.67 %.

De bij de verzeeping verkregen alkohol vormde een kleurlooze in lange, dunne naalden kristalliseerende stof, die bij 195° smelt (gecorr. smeltp. 197°—197.°5.).

De elementair analyse (met loodchromaat) gaf:

			Berekend voor $C_{30}H_{50}O$.
C	84.27	84.12, 84.32	84.50
H	11.97	11.91, 11.99	11.76

[1]) B. B. **37** (1904) S. 3443.

Ook deze alkohol is rechtsdraaiend. In eene oplossing in chloroform werd gevonden $[\alpha]_D = 88°$, in eene benzolische oplossing $[\alpha]_D = 98.1°$.

Door behandeling met benzoylchloride en pyridine, geeft de beschreven alkohol gemakkelijk een benzoaat, dat in fraaie, rechthoekige plaatjes kristalliseert en constant bij 230° smelt (gecorr. smeltpunt 234°—235°).

Het bleek nu, na 't doorzoeken der literatuur, dat de bij 195° smeltende alkohol *identisch* is met het door VESTERBERG [1]) met groote nauwkeurigheid onderzochte en beschreven *β-amyrine*, dat in de elemi-hars voorkomt. Niet alleen komen de smeltpunten van den uit Payena Leerii-gutta-percha en uit djeloetoeng verkregen alkohol, van het acetaat en het benzoaat volkomen overeen met de door VESTERBERG bepaalde smeltpunten van β-amyrine en zijn acetaat en benzoaat, maar bovendien verschillen de voor het spec. draaiingsvermogen van den alkohol uit djeloetoeng en zijn acetaat gevonden waarden zoo weinig voor die welke hij voor β-amyrine en het acetaat daarvan opgeeft [2]), dat het verschil veilig aan waarnemingsfouten toegeschreven mag worden, die bij 't werken met verdunde oplossingen de uitkomsten altijd iets onzeker maken.

Het β-amyrine is later door TSCHIRCH [3]) ook gevonden in de hars van Protium Carana. Het zou echter alleen van het gewone β-amyrine verschillen doordat het optisch inactief zou zijn, wat eenigszins bevreemden moet. Opmerkelijk is 't echter, dat de kaneelzure ester van lupeol, omstreeks denzelfden tijd door TSCHIRCH [4]) onder den naam van kristalalbaan beschreven, eveneens optisch inactief verklaard werd, hoewel wij dit lichaam actief en wel rechtsdraaiend vonden. Een nader onderzoek blijft dus gewenscht.

Door MAREK [5]) is in het melksap van Asclepias syriaca o. m. een bij 232°—233° smeltende stof verkregen, waarvan het smeltpunt door voortgezet omkristalliseeren op 239°—240° gebracht kon worden, waarvan de analyse tot de formule $C_{32}H_{52}O_2$ voerde en die bij verzeeping azijnzuur, alsmede een bij 192°—193° smeltenden alkohol met de formule $C_{30}H_{50}O$ gaf. Het benzoaat van den alkohol smolt bij 229°—230°.

Het is bijna niet aan twijfel onderhevig of MAREK heeft den azijn-

---

1) B. B. **20** (1887) S. 1242; **23** (1890) S. 3196.

2) VESTERBERG geeft op voor β-amyrine (in benzol) $[\alpha]_D = 99°.81$.
voor het acetaat (in benzol) $[\alpha]_D = 78.6$.

3) Arch. d. Pharm. **241** S. 149.

4) Ibid **241** S. 483.

5) Journ. prakt. Chem. Bd. 68 (1903) S. 385 f. 449.

-zuren ester van β-amyrine in handen gehad. Gelukkig heeft hij het door hem afgescheiden product geen naam gegeven en daardoor de op dit gebied heerschende verwarring niet onnoodig vergroot.

Ongetwijfeld zal het reusachtig aantal reeds beschreven stoffen, uit verschillende harsen en melksappen verkregen, bij nauwkeuriger onderzoek tot een bescheiden hoeveelheid teruggebracht kunnen worden en vaak zal het blijken, dat zuivere, onder verschillende namen genoemde stoffen dezelfde zijn, maar door onvoldoende beschrijving niet geïdentificeerd konden worden of dat men mengsels dan wel onzuivere stoffen ten onrechte namen gegeven heeft.

Er mag daarom wel met nadruk op gewezen worden, al schijnt 't van zelf sprekend, hoe noodig het is bij 't onderzoek van een natuurproduct, de zuivering der bestanddeeelen zoo ver mogelijk door te voeren, de eigenschappen volledig te beschrijven en vooral geen stof een naam te geven alvorens men zich heeft overtuigd werkelijk een nieuw product onder handen te hebben.

Kort geleden heeft Tschirch [1]) de resultaten medegedeeld van een onderzoek naar de bestanddeelen van balata. O. m. werd daaruit afgezonderd een „α-balalbaan" gedoopte, gekristalliseerde stof, die bij 230°—231° smelt en welker analyse tot de formule $C_{27}H_{42}O_2$ voerde

(gev. C 81.19 H 10.38. ber. C 81.32 H 10.64).

Zuren werden door Tschirch niet gevonden bij verzeeping met alkoholische kali, daar alleen naar gekristalliseerde zuren gezocht werd [2]). Dit bracht een van ons (C.) op het denkbeeld, dat wellicht ook in balata azijnzure esters aanwezig konden zijn en dat het zoogen. α-balalbaan identisch kon wezen met het β-amyrineacetaat.

Het was niet moeilijk volgens de door Tschirch opgegeven methode het bij 231° smeltend product af te zonderen.

Door herhaald omkristalliseeren uit aceton steeg het smeltpunt tot 235°. Bij verzeeping werd azijnzuur verkregen, benevens een bij 195° smeltende alkohol. Ester en alkohol gemengd resp. met β-amyrineacetaat en β-amyrine gaven geen smeltpuntsverlaging, zoodat het α-balalbaan niets anders dan β-amyrineacetaat is en de naam α-balalbaan geschrapt kan worden.

Utrecht, Org. Chem. Lab. der Univ.

---

1) Ann. d. Pharm. 243 (1905) S. 358.

2) Dat er guttapercha's zijn welke bij behandeling met alkoholische kali geen kaneelzuur geven, wat Tschirch meende te moeten vaststellen, is door mij (zie B. B. **37** S. 3434) vroeger reeds aangetoond (v. R.).

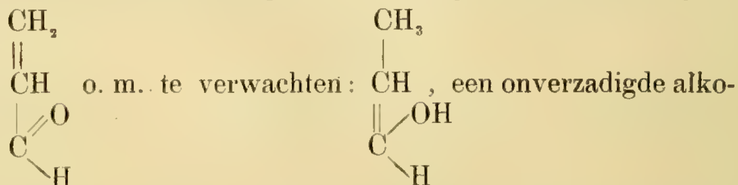
Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH biedt, mede namens den Heer W. VAN DORSSEN, eene mededeeling aan: *„Over de reductie van acroleïne en over eenige derivaten van s. divinylglycol* (3.4 *dihydroxy* 1.5 *hexadiëen*)".

De reductie van acroleïne met natriumamalgaam [1]), zoowel als met zink en zoutzuur [2]) is door LINNEMANN bestudeerd, die opgeeft in het eerste geval propyl- en isopropylalkohol, in het tweede isopropyl- en allylalkohol, benevens een acropinakon genoemd lichaam van de samenstelling $C_6H_{10}O_2$, of juister gezegd een niet constant kokend product, waarvan de tusschen 160°—170° en 170°—180° kokende fracties bij de analyse waarden gaven, die tot genoemde formule leidden, verkregen te hebben.

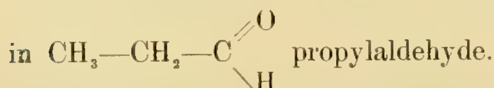
CLAUS [3]) kon de uitkomsten van LINNEMANN, wat het optreden van isopropylalkohol bij de reductie met zink en zoutzuur betreft, niet bevestigen.

GRINER [4]) heeft eveneens de proeven van LINNEMANN herhaald met het doel het acropinakon (divinylglycol) te bereiden, waarbij echter slechts kleine hoeveelheden van een vloeistof zonder vast kookpunt verkregen werden, welke niet op het gezochte glycol geleken, dat echter door hem door reductie van acroleïne met koper-zink in azijnzure oplossing in vrij goede opbrengst bereid werd. De bij deze reactie bovendien nog gevormde producten zijn in de aangehaalde verhandeling en ook later niet beschreven.

Beschouwt men de formule van het acroleïne in verband met de opvattingen van THIELE over de additie van waterstof aan geconjugeerde systemen van onverzadigde verbindingen, dan ware bij de reductie van



hol, die echter door intramoleculaire atoomverschuiving over zou gaan in



Door verdere reductie zou dit propylalkohol vormen, een stof die dan ook werkelijk onder de reductieproducten voorkomt.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. **125** (1863) S. 315.
2) Ibid Suppl. III (1864—1865) S. 257.
3) B. B. III. (1870) S. 404.
4) Ann. d. Phys. et Chim. [6] **26** (1892). p. 369.

Propylaldehyde daarentegen is onder de stoffen, welke bij reductie van acroleïne ontstaan tot nu toe niet aangetroffen.

Het is ons echter gelukt aan te toonen, dat, moge dan ook het vrije propylaldehyde daarbij niet optreden, onder bepaalde omstandigheden een derivaat van dit lichaam ontstaat, zoodat de intermediaire vorming van genoemd aldehyde niet onwaarschijnlijk is te achten.

Eerst is de reductie met zink en zoutzuur in aether volgens LINNEMANN bestudeerd geworden, maar, evenmin als aan GRINER, gelukte het aan ons, behalve dan allylalkohol en wellicht geringe hoeveelheden propylalkohol, een goed gedefinieerd product af te zonderen; meest was de verkregen, hoofdzakelijk tusschen 158°—164° kokende stof sterk chloorhoudend.

Laat men echter op een mengsel van acroleïne en ijsazijn zinkstof inwerken [1]) dan ontstaat er, behalve allyl- en propylalkohol, een bij ± 170° kokende, neutrale vloeistof, waaruit, na fractionneering in vacuo, een bij 15 mm. drukking van 59°5—60° kokend product verkregen kan worden. De analyse en de dampdichtheid voeren tot de formule $C_9H_{14}O_2$.

Tegen kali is de verkregen verbinding bestendig; natrium noch phosphorpentachloride werken er op in; met benzoylchloride en pyridine laat zij zich niet benzoyleeren. De afwezigheid van OH groepen is daarmede genoegzaam vastgesteld.

De opgegeven eigenschappen maken daarentegen zeer waarschijnlijk, dat het lichaam een aether is. Door verdunde zuren wordt het, zij het dan ook langzaam, gesplitst. Er treedt een aldehydachtige reuk op, maar tevens kleurt de massa zich, bij 't voortschrijden der reactie, zoo donker, onder vorming van bruinzwarte verharsingsproducten, dat het tot nu toe niet gelukte goed gedefinieerde verbindingen af te scheiden.

Broom wordt er gemakkelijk door opgenomen, en wel in een hoeveelheid, die op de aanwezigheid van twee dubbele bindingen wijst. Werkt men in eene oplossing van tetrachloorkoolstof bij lage temperatuur, dan treedt er slechts weinig broomwaterstof op.

Van een lichaam van de formule $C_9H_{14}O_2$ zijn natuurlijk een groot aantal isomeeren mogelijk. Het is hier niet de plaats om de verschillende proeven te beschrijven, welke genomen zijn om de structuur van de verkregen stof op te helderen, genoeg zij het hier te vermelden, dat het ten slotte gelukt is door eene synthese, die wel geen twijfel overlaat.

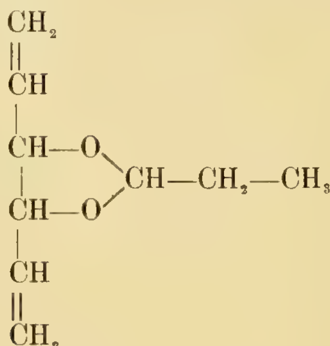
Laat men op s.divinylglycol, dat zich, dank zij de fraaie onder-

[1]) De inwerking van verschillende reductiemiddelen op acroleïne is nagegaan; de resultaten zullen te gelegener tijd medegedeeld worden.

zoekingen van GRINER (loc. cit), vrij gemakkelijk laat bereiden, propylaldehyde inwerken gedurende ± 6 dagen bij 90° dan verkrijgt men een lichaam, dat met het bovenbeschrevene identisch is:

(S.G bij 12° v.h. synth. prod.	0.9392	
,, ,, ,, ,, oorspr. ,,	0.9416	
Refractie bij 12° v.h. synth. ,,	1.4434	
,, ,, ,, ,, oorspr. ,,	1.4430.)	

Daar aan het synthetische product, den propylideen s. divinylaethyleenaether, de formule:



toegeschreven moet worden, is dus ook het oorspronkelijke als een derivaat van propylaldehyde te beschouwen. Mogelijk blijft het natuurlijk, dat er eerst een analoog acroleïnederivaat gevormd zou zijn, hetwelk dan later in een propylaldehydederivaat is overgegaan, wat echter, de betrekkelijke moeielijkheid waarmede de vinylgroep waterstof addeert in aanmerking genomen, minder waarschijnlijk lijkt.

Zooals een van ons (v. R.) reeds vele jaren geleden in 't licht stelde, zoude het s. divinylglycol of 3.4 dihydroxy 1.5 hexadiëen een geschikt uitgangsmateriaal kunnen vormen voor de bereiding van de koolwaterstof $CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH_2$ d. i. hexatrieën 1—3—5.

Verschillende methoden, die wij beproefden, hebben niet tot het doel gevoerd. Ten slotte schijnt het gelukt te zijn, door gebruik te maken van het diformiaat van s. divinylglycol, eene verbinding, welke zich laat bereiden door dit glycol korten tijd met mierenzuur te verhitten.

Door fractionneering in vacuo wordt het diformiaat verkregen als eene kleurlooze vloeistof, die bij eene drukking van 20 mm. bij 109° kookt en bij 11° het soortelijk gewicht 1.0747 heeft. Eene mierenzuurbepaling (door verzeeping) gaf het voor diformiaat vereischte gehalte.

In eene binnenkort volgende mededeeling, zal de uit het diformiaat bereide koolwaterstof, alsmede de methode harer bereiding, beschreven worden.

Utrecht, Org. Chem. Lab. der Univ.

Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom biedt eene mededeeling aan over: *„de kookpunten van verzadigde oplossingen in binaire stelsels waarin eene verbinding voorkomt"*.

In eene vorige mededeeling [1]) is nagegaan welke takken de driephasenlijnen voor vast, vloeistof en damp vertoonen kunnen in binaire stelsels, waarin eene vaste verbinding optreedt, en wel voor de drie gevallen dat

a. de dampdruk der vloeistofmengsels geleidelijk daalt van de komponent A naar de komponent B;

b. vloeistofmengsels met een minimumdruk optreden;

c. vloeistofmengsels met een maximumdruk optreden.

Het is voor het recht begrip van het gedrag van zoodanige stelsels vooral gewenscht na te gaan welke de volgorde der verschijnselen is, die zich voordoen bij verschillende mengverhoudingen der komponenten, wanneer deze bij konstanten druk van lage naar hooge temperaturen gebracht worden.

Zijn die drukkingen zeer laag dan zijn de mengsels bij voldoend lage temperatuur geheel vast en gaan bij opvoering der temperatuur geleidelijk en ten slotte geheel in damp over, vindt dus alleen sublimatie plaats.

Zijn de drukkingen hoog genoeg (bij niet te vluchtige komponenten is 1 atm. reeds voldoende) dan gaan de vaste stoffen geleidelijk en ten slotte geheel in vloeistof over en verdampen deze vloeistoffen bij nog hoogere temperaturen. Hier vindt dus eerst smelting daarna verdamping plaats.

Bij middelbare drukkingen daarentegen vallen smelt- en verdampingsverschijnselen ten deele samen, namelijk wanneer drukkingen gekozen worden, die op de driephasenlijnen der komponenten of der verbinding voorkomen.

Welke gevallen te onderscheiden zijn, wanneer geene vaste verbinding optreedt, is door mij reeds vroeger in bijzonderheden [2]) onderzocht.

Vooral is daarbij de aandacht gevestigd op het feit, dat de driephasenlijn der komponent B somtijds tweemaal bij denzelfden druk gesneden kan worden, hetgeen mogelijk is wanneer deze lijn de takken Ia en Ib vertoont, in de vorige mededeeling beschreven. (Lijn BD in fig. 1 en 6 aldaar). In zoodanig geval treden tweeërlei

---

[1]) Verslag zitting Akad. October 1905. Het bleek mij dat de heer Smits ook reeds tot het inzicht gekomen was dat het minimum op de driephasenlijn niet met punt H samenviel.

[2]) Heterogene Gleichgewichte. Heft 2. bl. 338, enz.

kookpunten op van oplossingen verzadigd met vast B, op tak $1b$ en op tak $1a$; bij het laatste punt vindt koken niet bij verhitting maar bij afkoeling plaats. De t, x-figuren bij konstanten druk zijn door mij afgeleid en het verschijnsel is aan oplossingen van zouten in water en van zwavel in CS_2 aangetoond door SMITS en DE KOCK.

De figuren 1, 3, 5, 6 laten nu onmiddellijk zien, dat ditzelfde geval zich ook zal kunnen voordoen bij oplossingen verzadigd met eene verbinding der twee komponenten, zoodra de driephasenlijn derzelve zoowel tak $1b$ als $1a$ vertoont. Voorbeelden van tweeërlei kookpunt der verzadigde oplossing zijn bij binaire verbindtngen tot dusver niet geconstateerd, hoewel zij alles behalve zeldzaam moeten zijn.

Bij verbindingen, waarbij onder de verzadigde oplossingen ook eene met minimumdruk voorkomt (Fig. 3) zou tweeërlei kookpunt der verzadigde oplossing zoowel bij de oplossingen rijker aan B als bij die welke rijker aan A zijn, kunnen voorkomen, ja ware zelfs drieërlei kookpunt aan de zijde der B-rijkere oplossingen mogelijk, indien punt D in fig. 3 laag genoeg gelegen ware, dat bij den zelfden druk achtereenvolgens de takken DT_2, T_2T_1 en T_1H konden gesneden worden. De verzadigde oplossing zou dan achtereenvolgens eerst verdwijnen, dan verschijnen, om later nog eens te verdwijnen. Voorbeelden die tot dit geval behooren zijn tot dusverre niet voldoende bestudeerd.

Bestaat voor de B-rijkere oplossingen tak 3 der driephasenlijn (GD in Fig. 1 en 6, GH in Fig. 3 en 5) dan treedt bij het overschrijden dezer lijn bij standvastigen druk een kookpunt der verzadigde oplossing van andere natuur op dan op tak 1. De t, x-figuur van zoodanig geval is geheel analoog aan die, welke door mij afgeleid is [1]) voor verzadigde oplossingen der komponent A, wier driephasenlijn in Fig. 1, 3, 5 steeds tak 3 aangeeft. Bij het koken der oplossing die verzadigd is met vast A, vindt de volgende transformatie plaats:


vast + vloeistof → damp.

Daar vast en vloeistof nu in eene bepaalde verhouding te samen in damp overgaan, hangt het hierbij van de hoeveelheden dier beide phasen af, wie van beide bij het kookpunt verdwijnt. Dit geval doet zich bijv. voor op de driephasenlijn voor ijs in stelsels van water en weinig vluchtige stoffen als zouten, evenzoo op de driephasenlijn voor vast CO_2 in mengsels van CO_2 met minder vluchtige stoffen als alcohol.

Hetzelfde moet nu ook gelden voor verbindingen, voor zoover

---

1) Heter. Gleichg. II. 341 enz.

daarbij tak 3 optreedt. Onder de binaire stelsels wier vloeistofdampdrukken van *A* naar *B* steeds dalen is — gelijk in de vorige mededeeling werd opgemerkt — tak 3 tot dusver nog slechts gevonden bij $I\,Cl_3$ en ICl. Uit de proeven van STORTENBEKER laat zich afleiden dat voor ICl_3 tak 3 zich uitstrekt van 34° bij 100 mM. tot 22°7 bij 42 mM., voor ICl van 22° bij 24 mM. tot 8° bij 11 mM. Het eigenaardige kookverschijnsel is dus alleen tusschen deze temperaturen en drukken mogelijk, maar bij de met ICl_3 of ICl verzadigde oplossingen niet uitdrukkelijk geconstateerd.

Bij binaire stelsels, waarin eene vloeistof met minimumdruk op de driephasenlijn der verbinding voorkomt, moet zich naar fig. 3 of 5 *steeds* tak 3 voordoen. Onder de in de vorige mededeeling genoemde voorbeelden zullen er dus ook wel te vinden zijn, waarbij het gelijktijdig koken van de vaste phase en de oplossing zich bij 1 Atm. druk zal kunnen vertoonen.

Nog een ander soort kookverschijnsel zal zich eindelijk kunnen vertoonen op tak 2 van de driephasenlijn eener verbinding. Deze tak kan bij de komponenten niet voorkomen, want het bijzondere van dezen tak bestaat hierin, dat de verzadigde oplossing een overmaat van de komponent *B*, de verzadigde damp daarentegen een overmaat van *A* bevat; de verbinding is derhalve de phase wier samenstelling tusschen die der beide andere gelegen is. Dit nu is uit den aard der zaak alleen bij eene verbinding niet bij eene der komponenten mogelijk.

Naar Fig, 1, 3, 5, 6 der vorige mededeeling moet tak 2 bij alle verbindingen voorkomen, waarbij coëxisteerende vloeistoffen met een overmaat aan *B* mogelijk zijn, want zij vangt onmiddellijk bij het smeltpunt aan.

Nu is dit bij tal van zouthydraten mogelijk, die beneden hun smeltpunt verzadigde oplossingen leveren met overmaat van zout; maar de bijbehoorende drukken zijn dan meestal zoo klein, dat het nu optredende kookverschijnsel daaraan niet gemakkelijk waar te nemen is. Bij zouthydraten die bij hoogere temperaturen optreden, zoodat de evenwichtsdruk op hunne driephasenlijn 1 Atm. zou kunnen bedragen, schijnen daarentegen de zoutrijkere oplossingen zeer zeldzaam, zoodat mij geen voorbeeld bekend is.

Wel is een voorbeeld bekend als H_2O door NH_3 vervangen wordt. Bij de verbinding $NH_4Br.\ 3NH_3$ treedt tak 2 op, en zijn de drukkingen zelfs grooter dan 1 Atm. Hier is het bedoelde kookverschijnsel ook door mij waargenomen.

Tak 2 is echter herhaalde malen aangetroffen bij mijne vroegere onderzoekingen over gashydraten, waarbij water dan de komponent

B is. Neemt men nu die hydraten naast oplossingen met meer water, dan bevat vrij algemeen de damp slechts weinig water en hebben we dus met tak 2 te doen.

De omzetting die nu bij constanten druk onder warmtetoevoer geschiedt, is:



vast → vloeistof + damp

In al die gevallen is het dus niet de vloeistof die kookt maar de verbinding. Men ziet dan ook zeer duidelijk het gas van de kristallen die in de vloeistof liggen ontwijken, terwijl de vloeistof niet afneemt maar vermeerdert. Het verschijnsel is zeer duidelijk waargenomen bij de beide hydraten van HCl en van H Br en bij die van SO_2 en Cl_2. Bij de twee laatsten en bij $HCl.H_2O$ kon het o.a. bij 1 atm. druk waargenomen worden.

Eveneens moet het bestaan bij I Cl, doch hier beperkt tusschen 27° bij 39 mM. en 22° bij 24 mM, veel duidelijker bij ICl_3 waar het zich kan voordoen tusschen het smeltpunt 101° bij 16 atm. en 34° bij 100 mM. Hiertusschen treedt bij 64° een driephasendruk van 760 mM. op en bij genoemde temperatuur is het dus in een open toestel waarneembaar. Het vaste ICl_3 splitst zich in eene vloeistof met 63 en in een damp met 89 Atoomprozenten Chloor.

Dat soortgelijke verschijnselen zich ook bij verbindingen kunnen voordoen, die bij lagere temperatuur zeer stabiel zijn, werd onlangs door Aten aangetoond aan Bi_2S_3. Dit sulfide splitst zich bij 760° in eene vloeistof die 55 Atoomprocent S bevat en een damp die bijna uitsluitend uit S bestaat. Daarom is het zuivere smelpunt van het sulfide bij 1 atm. druk niet te bepalen. Dergelijk gedrag is te verwachten bij vele verbindingen die een smeltpunt hebben, dat zeer veel hooger ligt dan het kookpunt van een harer komponenten, zooals bij oxyden, sulfiden, phosphiden enz. het geval is.

Nog dient op een bijzonderheid gewezen die de kookverschijnsels op tak 2 onderscheidt van die op de takken 1 en 3. De vloeistoffen en dampen die tot de laatste behooren, zijn beide of rijker aan A of rijker aan B dan de verbinding; derhalve worden de betreffende kookverschijnsels waargenomen in stelsels bestaande uit de verbinding met kleineren of grooteren overmaat van eene der komponenten. Bij tak 2 is echter de damp rijker aan A en de vloeistof aan B, derhalve zal nu het kookverschijnsel kunnen optreden in mengsels van de verbinding met A zoowel als met B. In het eerste geval bestaat zoodanig stelsel beneden het kookpunt bij den heerschenden druk uit verbinding + damp en treedt de vloeistof eerst bij het kookpunt op, in het tweede geval bestaat het stelsel beneden het kookpunt uit verbinding + vloeistof en treedt de damp bij het

kookpunt op. In het bezondere geval dat de verbinding geheel zuiver was zouden vloeistof en damp beide te gelijk optreden bij het kookpunt.

Een en ander is te verduidelijken aan het voorbeeld van $I\,Cl_3$. De geheele t, x-figuur bij 1 atm. druk wordt schematisch voorgesteld door fig. 7,

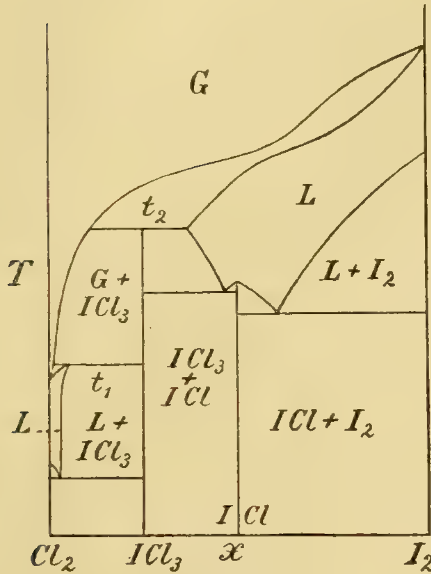


Fig. 7.

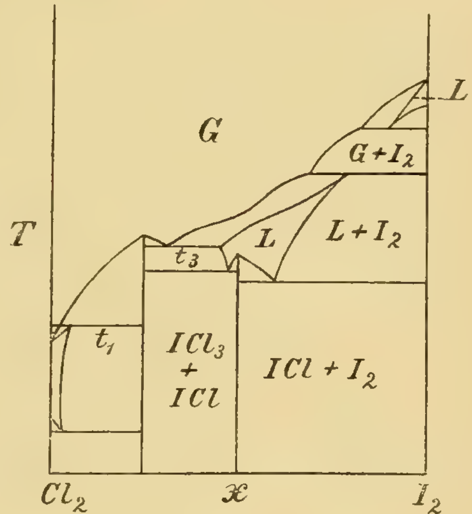


Fig. 8.

waarin t_2 de bedoelde temperatuur voorstelt (64°). In de verschillende gebieden stelt G damp, L vloeistof voor. De verdere deelen der figuur worden in hunne relatieve ligging geheel beheerscht door de ligging der driephasenlijnen. Daarvan hangt geheel af welke takken eener zelfde driephasenlijn bij gelijken druk gesneden zullen worden. Zoo is in fig. 1 (vorige mededeeling) op de driephasenlijn der verbinding alleen gelijktijdige snijding der takken I*a* en I*b* mogelijk. Ligt echter gelijk bij $I\,Cl_3$ het smeltpunt F bij hoogen druk, dan is ook gelijktijdige snijding van I*b* met 2 of 3 mogelijk. Van daar dat in Fig. 7 behalve het kookpunt t_2 op tak 2 ook t_1 als kookpunt op tak 1*b* voorkomt. De druk van 1 atm. is voorts zoowel voor I Cl als I hooger dan hunne driephasenlijn, derhalve treden bij deze samenstellingen smelt- en kookverschijnsels geheel gescheiden op en loopen de smeltlijnen van ICl en I geheel beneden de kooklijn.

Nemen we een druk iets lager dan 100 mM. dan krijgen we eene t,x-figuur 8. Voor het $I\,Cl_3$ hebben we nu weder t_1 als kookpunt

op tak Ib en t_3 als kookpunt op tak 3. Voor I Cl vallen ook nu nog smelten en koken voldoende uiteen, maar bij een druk beneden 100 mM. wordt de driephasenlijn voor vast Jodium zoowel op tak 1b als 1a gesneden en daardoor ontstaat in de figuur de complicatie aan de zijde van het Jodium.

Nog grooter complicaties kunnen intreden wanneer overeenkomstig Fig. 3 (vorige mededeeling) vloeistoffen met minimumdruk bestaan en daardoor ook aan de zijde der B-rijkere vloeistoffen de takken 1b, 1a en 1b optreden kunnen, wier snijding bij gelijken druk eventueel samenvallen kan met die van tak 2 of tak 3. Wanneer zoodanige stelsels nader onderzocht zijn, zal het niet moeilijk vallen de t, x-figuren daarvoor in bijzonderheden te ontwerpen.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer R. SISSINGH: „*Afleiding van de grondvergelijkingen der metallieke terugkaatsing uit* CAUCHY's *theorie.*"

(Mede aangeboden door den Heer J. D. VAN DER WAALS).

1. In eene vorige mededeeling is er op gewezen, dat de theorieën der metallieke terugkaatsing door CAUCHY, KETTELER, VOIGT en LORENTZ opgesteld tot identieke resultaten leiden.[1]) De twee betrekkingen, welke de drie laatste theorieën leveren tusschen brekingsaanwijzer en opslorpingscoëfficient bij normalen en schuinen inval van het licht, dat in het metaal dringt, de zoogenaamde grondvergelijkingen, moeten dus ook in de theorie van CAUCHY zijn af te leiden. Deze grondvergelijkingen kan men vooreerst verkrijgen door te letten op het verband der grootheden, welke de theorie van CAUCHY en de andere theorieën invoeren voor de beschrijving van het verschijnsel. CAUCHY bepaalt den zoogenaamden komplexen brekingshoek r door $\sin r = \sin i : \sigma e^{i\tau}$ en $\cos r = \varrho e^{i\omega}$ [2]). Hieruit volgt $1 - \frac{\sin^2 i}{\sigma^2 e^{2i\tau}} = \varrho^2 e^{2i\omega}$, zoodat

$$\sigma^2 \cos 2\,\tau = \varrho^2\, \sigma^2 \cos 2\,(\tau + \omega) + \sin^2 i \quad \ldots \quad (1)$$

$$\sigma^2 \sin 2\,\tau = \varrho^2\, \sigma^2 \sin 2\,(\tau + \omega) \quad \ldots \quad (2)$$

Let men op de betrekkingen tusschen σ, τ en n_0, k_0, brekingsaanwijzer en opslorpingscoëfficient bij loodrechten inval en op de verg. (17) en (18) der vorige mededeeling [2]), dan blijken de verg. (1) en (2) niets anders te zijn dan de grondvergelijkingen, in verg. (6) en (7) der vorige mededeeling aangegeven.

---

[1]) SISSINGH, Verslag Akad. v. Wetensch., XIV, 335, 1905.

[2]) t. a. p., pag. 342.

2. Wegens den grooten samenhang der theorieën over de metallieke terugkaatsing moet het echter ook mogelijk zijn deze grondvergelijkingen te verkrijgen uit CAUCHY's theorie zonder op het verband met de andere te letten. Het gronddenkbeeld van CAUCHY's theorie is de invoering van een komplexen brekingsaanwijzer. Stel dezen wederom voor door $n_0 + \iota k_0 = \sigma e^{\iota\tau}$, zoodat

$$n_0 = \sigma \cos \tau \quad , \quad k_0 = \sigma \sin \tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

en

$$\sin r = \sin i : \sigma e^{\iota\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

terwijl verder gesteld wordt

$$\cos r = \varrho e^{c\omega} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Laat van een rechthoekig koördinatenstelsel het XZ-vlak het invalsvlak zijn van het licht, dat in het metaal dringt, en het YZ-vlak het grensvlak van het metaal, terwijl de X-as gericht is van de omringende middenstof naar het metaal. Onderstel, dat platte golven op het metaal vallen. De lichtvektor in den gebroken straal wordt dan bepaald door

$$A \sin 2\pi \left\{ \frac{t'}{T} - \frac{x \cos r + z \sin r}{\lambda} (n_0 + \iota k_0) \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Hierin is λ de golflengte in de lucht [1]). De faze is bepaald ten opzichte van een punt in het grensvlak.

Met behulp van (4) en (5) gaat (6) over in

$$A \sin 2\pi \left\{ \frac{t}{T} - \frac{x \varrho e^{\iota\omega} + z \sin i e^{-\iota\tau} : \sigma}{\lambda} (n_0 + \iota k_0) \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Aan de homogeen en lineair ondersteldе differentiaalvergelijkingen voor den lichtvektor in het metaal voldoet (7) ook, zoo men de sinusfunktie door een cosinusfunktie vervangt.

Noem den in (7) voorkomenden boog φ, dan voldoet evenzeer

$$A \cos \varphi - \iota A \sin \varphi \;^{2}).$$

De lichtvektor in het metaal kan dus voorgesteld worden door

$$A e^{-2\pi a} \times e^{-2\pi\iota\left(\frac{t}{T} - b\right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Hierin is

---

[1]) LORENTZ toonde aan, dat ook bij invoering van een komplexen brekingsaanwijzer aan het grensvlak de noodige aansluiting plaats vindt van de waarden van den lichtvektor in de beide middenstoffen.

Zie Theorie der terugkaatsing en breking, 1876, pg. 160.

[2]) Uit § 5 der vorige mededeeling (t. a. p., pag. 339) blijkt dat, zoo de brekingsaanwijzer $n_0 \pm \iota k_0$ gesteld wordt, deze uitdrukking is $A \cos \varphi \mp \iota A \sin \varphi$.

$$a = \left(\varrho x \sin\omega - z \sin i \frac{\sin\tau}{\sigma}\right)\frac{n_0}{\lambda} + \left(\varrho x \cos\omega + z \sin i \frac{\cos\tau}{\sigma}\right)\frac{k_0}{\lambda}. \quad (9)$$

$$b = \left(\varrho x \cos\omega + z \sin i \frac{\cos\tau}{\sigma}\right)\frac{n_0}{\lambda} - \left(\varrho x \sin\omega - z \sin i \frac{\sin\tau}{\sigma}\right)\frac{k_0}{\lambda}. \quad (10)$$

3. Uit (8) volgt, dat de vlakken van gelijke amplitude worden voorgesteld door

$$a = p_1 x + q_1 z = C \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

Hierin is volgens (9)

$$q_1 = -\sin i \frac{\sin\tau}{\sigma}\frac{n_0}{\lambda} + \sin i \frac{\cos\tau}{\sigma}\frac{k_0}{\lambda}.$$

Daar uit (3) volgt

$$n_0 : k_0 = \cot\tau\,, \text{ is } q_1 = 0.$$

en loopen de vlakken van gelijke amplitude evenwijdig aan het grensvlak. Dit is ook noodzakelijk, daar ondersteld wordt, dat het licht van buiten in het metaal dringt.

De vlakken van gelijke faze worden gegeven door

$$b = p_2 x + q_2 z = C \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

Voert men wederom in $n_0 : k_0 = \cot\tau$ dan is volgens (10)

$$p_2 = \frac{\varrho}{\lambda} k_0 \frac{\cos(\tau+\omega)}{\sin\tau} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (13)$$

$$q_2 = \frac{k_0}{\sigma\lambda}\frac{\sin i}{\sin\tau} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (14)$$

4. Zij α de hoek tusschen de normalen der vlakken van gelijke amplitude en faze. Daar de eerste evenwijdig loopen aan het grensvlak of het YZ-vlak, is α de hoek van de normaal der vlakken van gelijke faze met de X-as. Alzoo is $\cos\alpha = p_2 : \sqrt{p_2^2 + q_2^2}$ of met invoering der waarden van p_2 en q_2 uit (13) en (14)

$$\cos\alpha = \varrho \cos(\tau+\omega) : \sqrt{\varrho^2 \cos^2(\tau+\omega) + \frac{\sin^2 i}{\sigma^2}} \quad . \; . \quad (15)$$

Hieruit volgt

$$\sin\alpha = \frac{\sin^2 i}{\sigma^2} : \left[\varrho^2 \cos^2(\tau+\omega) + \frac{\sin^2 i}{\sigma^2}\right] \quad . \; . \; . \; . \quad (16)$$

Daar α de brekingshoek is voor eene lichtbeweging, die onder den hoek i invalt (zie § 2 der vorige mededeeling) is

$$n^2 = \sin^2 i : \sin^2\alpha = \sigma^2 \varrho^2 \cos^2(\omega+\tau) + \sin^2 i \quad . \; . \; . \quad (17)$$

De bij n behoorende opslorpingscoëfficient zij k. Loodrecht op de vlakken van gelijke amplitude neemt over een afstand x de ampli-

tude af in reden van 1 tot $e^{-2\pi k x : \lambda}$. Volgens (8) en (9) is, daar $q_1 = 0$,

$$\frac{2\pi k x}{\lambda} = \frac{2\pi \varrho x}{\lambda} (n_0 \sin \omega + k_0 \cos \omega)$$

waaruit wederom volgt, zoo men $n_0 : k_0$ door $\cot \tau$ vervangt

$$k = k_0 \, \varrho \sin (\tau + \omega) : \sin \tau$$

of wegens (3)

$$k = \sigma \, \varrho \sin (\tau + \omega) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

5. Uit de gevonden waarden van den brekingsaanwijzer en den opslorpingscoëfficient volgen onmiddellijk de grondvergelijkingen. De verg. (17) en (18) leiden tot

$$n^2 - k^2 = \sigma^2 \varrho^2 \cos 2 (\tau + \omega) + \sin^2 i \, .$$

Het tweede lid dezer verg. is volgens (1) $\sigma^2 \cos 2\tau$ of volgens (3) gelijk aan $n_0^2 - k_0^2$. Hiermee is de eerste grondvergelijking verkregen.

Verder volgt uit (15), (17) en (18).

$$n \, k \cos \alpha = \frac{1}{2} \sigma^2 \varrho^2 \sin 2 (\tau + \omega).$$

Volgens (2) is het tweede lid gelijk aan $\sigma^2 \sin 2\tau$ en dus volgens (3) aan $n_0 k_0$, waarmee ook de tweede grondvergelijking is afgeleid.

Ten slotte kan nog opgemerkt worden, dat hier de omgekeerde weg is gevolgd van dien, waarbij in de vorige meedeeling uit de beide grondvergelijkingen is afgeleid het optreden van den zoogenaamden komplexen brekingsaanwijzer [1]).

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer J. D. VAN DER WAALS Jr.: *„Opmerkingen naar aanleiding van de Dynamica van het Electron"*.

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

In de electronentheorie wordt meestal uitgegaan van een stel vergelijkingen, die, met de eenheden en de notaties die LORENTZ in zijn artikelen voor de „Encyclopädie der Mathematischen Wissenschaften" gebruikt heeft, als volgt geschreven kunnen worden:

$$div \, \mathfrak{d} = \varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

$$rot \, \mathfrak{h} = \frac{1}{c} (\dot{\mathfrak{d}} + \varrho \, \mathfrak{v}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

---

[1]) Zie t. a. p., § 5.

$$rot\, \mathfrak{d} = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{h}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

$$div\, \mathfrak{h} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IV)$$

$$\mathfrak{f} = \mathfrak{d} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{h}] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (V)$$

De eerste vier vergelijkingen bepalen het veld, als de beweging der electronen gegeven is; de laatste zal onafhankelijk zijn van de eerste vier en de beweging van het electron in een electromagnetisch veld bepalen; $\varrho \mathfrak{f}$ zal de kracht voorstellen, die op de electrische lading werkt. Aan het gebruik dezer vergelijking (V) zijn echter eigenaardige moeilijkheden verbonden. In de mechanica wordt van een gegeven lichaam ook de massa bekend ondersteld; kent men dan nog de kracht, dan is de versnelling en dus ook de bewegingswijze daaruit af te leiden. Neemt men in $\mathfrak{f}$ alle veldkrachten, ook die door het electron zelf opgewekt, in aanmerking, dan levert het geval, dat wij aan het electron ware massa toekennen, geen principieele moeilijkheid op. Denken wij echter dat het electron geen ware massa bezit, dan neemt vergelijking (V), op zulk een electron toegepast, de gedaante: kracht $= 0$ aan, zonder dat een term met $m\frac{d\mathfrak{v}}{dt}$ in het rechter lid ons instaat stelt de versnelling te bepalen. Neemt men daarentegen in $\mathfrak{f}$ alleen de uitwendige krachten op, dan kan men op de bekende wijze de schijnbare massa m' invoeren en schrijven: kracht $= m'\frac{d\mathfrak{v}}{dt}$. De schijnbare massa is echter niet bekend, en om haar te berekenen moeten wij vooraf de bewegingswijze van het electron kennen; maar dan is verdere toepassing van vergelijking (V) natuurlijk overbodig.

Abraham[1]) maakt in zijn „Dynamik des Elektrons" dan ook nooit van vergelijking (V) gebruik tot het bepalen van de beweging van een electron. Wel maakt hij gebruik van een vergelijking, die er in Lorentz' notatie en over de oneindige ruimte geïntegreerd als volgt zou uitzien:

$$\iiint \varrho\left(\mathfrak{d} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{h}]\right) dS = \frac{1}{c}\iiint \frac{\partial\,[\mathfrak{d}\,\mathfrak{h}]}{\partial t}\, dS$$

maar deze vergelijking wordt uit (I)...(IV) afgeleid en is dus niet gelijkwaardig met (V). Het eenige gebruik dat van (V) gemaakt wordt is, om voor $\varrho\left(\mathfrak{d} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{h}]\right)$ den naam: kracht, voor $\frac{1}{c}[\mathfrak{d}\,\mathfrak{h}]$ den

[1]) Ann. der Physik IV. B. 13, 1904, bl. 105.

naam: hoeveelheid van beweging, en voor het quotient van de zoo gedefinieerde kracht en de versnelling den naam: schijnbare massa in te voeren. Maar het eigenlijke vraagstuk, hoe zal een electron van gegeven geaardheid zich in een gegeven veld bewegen, moet dan vooraf onafhankelijk van deze benamingen reeds zijn opgelost.

Toch is het duidelijk dat in het algemeen de vergelijkingen $(I) \ldots (IV)$ niet zullen volstaan om de beweging van een electrisch systeem te bepalen. Voor het geval dat men aanneemt, dat er behalve de electromagnetische massa nog „ware” of materieele massa aanwezig is, is het duidelijk dat men zonder het kracht-begrip niets zal kunnen uitrichten. Maar ook in de onderstelling dat er geen ware massa optreedt — en tot dit geval zullen wij ons in het vervolg bepalen — heeft men ter bepaling van de bewegingswijze nog een stel vergelijkingen noodig. Immers uit vergelijking II zou men $\dot{\mathfrak{d}}$ kunnen afleiden als men $\mathfrak{v}$ steeds kende en omgekeerd $\mathfrak{v}$ als men $\dot{\mathfrak{d}}$ steeds kende, maar deze beide grootheden kan men er niet uit bepalen. Door de onderstelling eener quasistationaire beweging voert men feitelijk een betrekking tusschen $\dot{\mathfrak{d}}$ en $\mathfrak{v}$ in, en daardoor is de verdere bewegingswijze dan bepaald. Heeft men niet met een quasistationaire beweging te doen, dan heeft men nog andere vergelijkingen noodig en daarvoor kan men dan de in den volgenden vorm geschreven vergelijking (V) gebruiken:

$$\iiint \rho \left\{ \mathfrak{d} + \frac{1}{c}[(\mathfrak{v} + [\mathfrak{g}\,\mathfrak{r}])\,\mathfrak{h}] \right\} dS = 0 \quad . \quad . \quad (Va)$$

Wil men van de begrippen kracht en massa gebruik maken, dan kan men dit zoo formuleeren: daar de werkelijke massa van het electron nul is gedacht, kan er nooit een kracht op werken. Men kan echter ook van die begrippen afzien en eenvoudig zeggen: een electron plaatst en beweegt zich in een krachtenveld altijd zóó, dat blijvend vòldaan is aan de betrekking (Va).

Het is waar dat deze vergelijking den vorm: kracht $= 0$ heeft zonder dat er een rechter lid met $m \frac{d\mathfrak{v}}{dt}$ optreedt. Dat zij toch kan dienen om de beweging te bepalen ligt daaraan, dat de uitdrukking voor de kracht zelf de snelheid $\mathfrak{v}$ en de hoeksnelheid $\mathfrak{g}$ bevat en in het algemeen zullen wij over deze grootheden zoo kunnen beschikken dat aan de betrekking voldaan wordt. In zekeren zin komt men met de dynamica van het electron dus terug tot het standpunt der mechanica vóór Galilei: niet de versnelling maar de snelheid wordt door de krachten bepaald. Wanneer men $\mathfrak{d}$ en $\mathfrak{h}$ overal gegeven ondersteld, zijn $\mathfrak{v}$ en $\mathfrak{g}$ door de plaats van het electron

bepaald en men krijgt dus een differentiaalbetrekking van de 1[ste] orde om de beweging van het electron te bepalen. De zaak wordt echter ingewikkelder doordat $\mathfrak{d}$ en $\mathfrak{h}$ weer van de vroegere beweging van het electron afhangen; daardoor treedt in de bewegingsvergelijking van het electron een tijdintegraal van een functie van $\mathfrak{v}$ en $\mathfrak{g}$ op en krijgt men dus integraalvergelijkingen ter bepaling der beweging, zooals SOMMERFELD[1]) die in zijn artikelen ,,Zur Elektronentheorie I, II en III'' heeft gebruikt. Soms is de integratie uit te voeren en dan krijgt men een functionaalvergelijking.

Wanneer de beweging een rechtlijnige translatie zonder rotatie is en bovendien het electron een symmetrie-as bezit, waarvan de richting met de bewegingsrichting samenvalt, dan worden de termen in vergelijking (Va) die $\mathfrak{v}$ en $\mathfrak{g}$ bevatten van zelf nul en men houdt alleen over:

$$\iiint \varrho\, \mathfrak{d}\, dS = 0 .$$

Het is nu niet langer mogelijk aan deze vergelijking te voldoen door een passende keuze van $\mathfrak{v}$ en $\mathfrak{g}$, en de *plaats* van het electron moet zoodanig zijn, dat aan deze betrekking voldaan wordt. Tengevolge van de voortplanting der veldkrachten zou echter, indien het electron stilstond, op een volgend oogenblik niet meer aan deze betrekking voldaan zijn; het moet dus een verplaatsing ondergaan om te maken dat *blijvend* aan de betrekking voldaan wordt; vandaar dat door deze vergelijking ook de snelheid bepaald is, ofschoon de snelheid zelve er niet in voorkomt.

Deze laatste opmerking kan strekken om de resultaten van SOMMERFELD over de beweging met ultralichtsnelheid eenigszins nader toe te lichten, en dat is hoofdzakelijk mijn bedoeling met deze mededeeling. Ik zal in het vervolg een snelheid grooter dan die van het licht met $\mathfrak{V}$ aanduiden, infralichtsnelheid met $\mathfrak{v}$.

Wij zien al dadelijk, dat de verwachting van SOMMERFELD, dat de snelheid van een met $\mathfrak{V}$ bewegend electron, wanneer de drijvende kracht op het oogenblik t plotseling werd weggenomen, plotseling tot $\mathfrak{v}$ zou dalen, niet juist is. Immers als wij $\mathfrak{d}$ gescheiden denken in twee deelen, $\mathfrak{d}_1$ het uitwendig veld en $\mathfrak{d}_2$ het veld van het electron zelf, dan was vóór het oogenblik t:

$$\iiint \varrho\, (\mathfrak{d}_1 + \mathfrak{d}_2)\, dS = 0,$$

maar daar er een drijvende kracht noodig was, is $\iiint \varrho\, \mathfrak{d}_1\, dS$ en

1) Göttinger Nachrichten 1904, bl. 99 en 363 en 1905 bl. 201.

dus ook $\iiint \varrho\, \mathfrak{d}_2\, dS$ *niet* nul. Maar dan is $\iiint \varrho\, \mathfrak{d}_2\, dS$ ook door geen enkele snelheid momentaan nul te maken en is er dus op geen enkele wijze aan (Va) te voldoen, wanneer men $\mathfrak{d}_1$ plotseling nul maakt.

Denkt men zich dat van een electron met $\mathfrak{V}$ de snelheid plotseling tot $\mathfrak{v}$ daalt, dan zal de benoodigde uitwendige kracht niet plotseling tot nul dalen, maar in het eerste oogenblik onveranderd blijven en eerst gradueel veranderen overeenkomstig de nieuwe bewegingswijze. Dit geldt voor iederen sprong in de snelheid (mits de beweging rechtlijnig is en het electron de vereischte symmetrie bezit). Voor het geval dat de aanvangssnelheid nul is heeft SOMMERFELD het door volledige berekening der kracht aangetoond. Wij zien hier weer de overeenkomst van de dynamica van het electron met een mechanica, waarin geen traagheid wordt aangenomen: om een sprong in de snelheid te veroorzaken is niet alleen geen oneindige kracht noodig, maar de kracht die vóór den sprong werkte kan op het oogenblik van den sprong geheel onveranderd blijven.

Dat wij geen mogelijke beweging vinden voor een met $\mathfrak{V}$ bewegend electron, wanneer de uitwendige kracht plotseling wordt opgeheven, kan ons niet verwonderen. Hetzelfde geldt trouwens ook voor een met $\mathfrak{v}$ bewegend electron: als dit een versnelling heeft en er dus een kracht op werkt, en die kracht wordt plotseling opgeheven, dan kan op het eerste oogenblik ook niet aan vergelijking (Va) voldaan worden. Het plotselinge verdwijnen der uitwendige kracht is dan ook een onmogelijke onderstelling. Zelfs een oneindige versnelling zou geen mogelijke bewegingswijze geven. De inwendige kracht namelijk hangt alleen af van de vroegere beweging en niet van de oogenblikkelijke snelheid of versnelling. Het door SOMMERFELD verkregen resultaat dat een beweging met $\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial t} = \infty$ geen uitwendige kracht zou vereischen is dan ook niets anders dan een herhaling in andere woorden van het reeds vroeger verkregen resultaat, dat voor een electron dat momentaan (dus met oneindige versnelling) van een eenparige snelheid $\mathfrak{v}$ op $\mathfrak{V}$ wordt gebracht, op het eerste oogenblik de kracht nog nul is. Begint men echter met een eenparige $\mathfrak{V}$, en laat de snelheid plotseling verspringen tot $\mathfrak{V}_2$ dan wordt de kracht ook bij die oneindige versnelling niet nul maar behoudt aanvankelijk de waarde die met de eenparige snelheid $\mathfrak{V}_1$ overeenkomt.

Men kan nu echter vragen, wat gebeurt er dan, wanneer wij de op een electron met $\mathfrak{V}$ werkende kracht niet momentaan maar geleidelijk tot nul doen dalen. SOMMERFELD zegt hiervan alleen dat

de plotselinge daling tot 0, die hij bij plotseling opheffen der kracht verwacht, dan ook voor een geleidelijke daling zal plaats maken. Maar daar ons zijn verwachting aangaande het geval van het plotseling opheffen der kracht onjuist bleek, zou het voor de hand liggen te vermoeden, dat ook deze verwachting niet vervuld wordt. Temeer zou men hiertoe geneigd zijn, daar SOMMERFELD voor de schijnbare massa van een zich met $\mathfrak{V}$ bewegend electron een negatieve waarde vond, en wij dus zouden meenen dat dalen van de kracht versnelling moet veroorzaken. Toch is dit niet het geval, en hieruit blijkt hoe gevaarlijk het is het begrip massa in te voeren op het gebied der electronenbeweging, waaraan het van nature vreemd is.

De negatieve massa, die SOMMERFELD het electron toeschrijft beteekent toch niets anders, dan dat, om met een gegeven $\mathfrak{V}_1$ te bewegen het electron een grooter kracht vereischt, wanneer op den pas verstreken tijd de snelheid gemiddeld grooter dan $\mathfrak{V}_1$ was, dan in het geval dat zij kleiner was. Hoe grooter de snelheid gedurende het interval dat zijn invloed nog doet gevoelen, hoe grooter de kracht [1]). Maar daaruit volgt niet, dat wanneer ik voor het vervolg de snelheid zal doen afnemen, en dus de vertraging der beweging alleen in het vervolg bestaat, dat er dan ook een grootere kracht vereischt wordt.

Integendeel, als de snelheid tot $\mathfrak{V}_2 < \mathfrak{V}_1$ gedaald is, is de snelheid gedurende het werkzame interval gemiddeld kleiner geweest dan $\mathfrak{V}_1$ en zal dus ook de kracht $\mathfrak{F}$ kleiner zijn dan $\mathfrak{F}_1$, die met een eenparige snelheid $\mathfrak{V}_1$ overeenkomt. Terloops zij opgemerkt dat wij niet omgekeerd als algemeenen regel mogen stellen, dat als de kracht geleidelijk tot nul daalt, de snelheid ook geleidelijk tot 0 zal dalen. Wanneer $\frac{d\mathfrak{F}}{dt}$ een continue functie van t is zal dit wèl het geval zijn; als daarentegen de lijn die $\mathfrak{F}$ als functie van t voorstelt een knik vertoont, zal de snelheid daar niet continu veranderen maar sprongsgewijs een andere waarde aannemen.

Vermindering van snelheid gaat dus met afname van de kracht gepaard en omgekeerd. In dit opzicht komt dus het gedrag van een zich met $\mathfrak{V}$ bewegend electron overeen met dat van een lichaam met *positieve* massa. Wanneer de kracht die op zulk een electron werkt geleidelijk tot nul daalt, zal ook de snelheid geleidelijk tot nul dalen.

Ofschoon ik meen dat er niet aan getwijfeld kan worden, of het

---

[1]) Deze regel wordt door SOMMERFELD gegeven, hoewel uit zijn berekeningen blijkt dat hij niet volkomen algemeen waar is. In de meeste gevallen, en zoo ook hier, zal hij in grove trekken een juist inzicht geven in de waarde die de kracht moet aannemen.

gedrag van een electron is in het bovenstaande in grove trekken juist geschetst, en ofschoon een volledige berekening der beweging toch afstuit op de groote ingewikkeldheid der formules, wil ik voor een enkel eenvoudig geval door berekening laten zien, dat de kracht, noodig voor een gegeven beweging in overeenstemming met onze beschrijving is. Ik denk mij daartoe een electron gedurende zekeren tijd zich bewegende met constante snelheid $\mathfrak{V}$. Op het oogenblik $t=0$ treedt plotseling een versnelling p in. Om de berekening mogelijk te maken, nemen wij aan, dat wij de formules voor quasi-stationaire beweging mogen toepassen. Wij gaan nu de kracht na op een oogenblik t in het 1[e] interval [1]), dus $t > \tau'$. De berekening levert niets bijzonders op en kan geheel op de door SOMMERFELD aangegeven wijze uitgevoerd worden. Na de benaderingen voor quasistationaire beweging ingevoerd te hebben, kunnen wij overal de termen afzonderen, zooals zij zouden zijn, wanneer de snelheid $\mathfrak{V}$ onveranderd bleef bestaan, en de termen die aan de versnelling zijn toe te schrijven. De kracht die bij constante snelheid zou heerschen noemen wij $\mathfrak{F}_1$, den voor de versnelling vereischten supplementairen term $\mathfrak{F}_2$. Zoo vinden wij:

$$-\frac{32\pi a^4}{3\varepsilon^2}\mathfrak{F} = -\frac{32\pi a^4}{3\varepsilon^2}\mathfrak{F}_1 - \frac{8}{5}\frac{ac^2}{v^2}\frac{pt^2}{4}$$

$$+ p\frac{c}{2v^2(v+c)}\int_0^{x_1}\left(2\varphi + x\frac{d\varphi}{dx}\right)x\,dx - p\frac{c}{v^3}\int_0^{x_1}\varphi x\,dx$$

$$-pt\frac{c}{v^2}\int_0^{x_1}\left(2\varphi + x\frac{d\varphi}{dx}\right)dx + pt\frac{c(v-2c)}{v^3}\int_0^{x_1}\varphi\,dx$$

$$-pt^2\frac{c(v+c)}{2v^2}\int_{x_1}^{2a}\left(2\varphi + x\frac{d\varphi}{dx}\right)\frac{1}{x}\,dx + pt^2\frac{c^2(v+c)}{v^3}\int_{x_1}^{2a}\varphi\frac{1}{x}\,dx$$

+ nog zes integralen, die men verkrijgt door in bovenstaande overal c door $-c$ en x_1 door x_2 te vervangen.

De beteekenis der letters is de volgende: a de straal van het bolvormige electron, dat met homogene ruimtedichtheid geladen is gedacht; ε de lading, c de lichtsnelheid, v de getallenwaarde van $\mathfrak{V}$, φ de functie

$$2a - x + \frac{1}{20}\frac{x^3}{a^3}\quad x_1 = (v+c)\,t + {}^1/_2\,pt^2\,;\quad x_2 = (v-c)\,t + {}^1/_2\,pt^2.$$

In de uitdrukking voor x_1 en x_2 mag ${}^1/_2\,pt^2$ echter verwaarloosd worden.

Zonder de integraties volledig uit te voeren kunnen wij hieruit het volgende aflezen.

[1]) SOMMERFELD III pag. 206.

1e. Laten wij t tot nul naderen dan wordt $\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_1$. Voor het plotseling aanbrengen der versnelling is dus niet een plotselinge vermeerdering van de uitwendige kracht noodig, zooals bij een lichaam met positieve massa, ook niet een plotselinge vermindering, zooals bij een lichaam met negatieve massa het geval zou zijn; de kracht kan aanvankelijk onveranderd blijven.

2e. De termen met de 1e macht van t ontbreken en $\frac{d\mathfrak{F}}{dt_{(t=0)}} = 0$. De lijn $\mathfrak{F} = F(t)$ vertoont dus zelfs geen knik, wat overeenkomt met hetgeen wij boven opmerkten, dat zij namelijk slechts dan een knik zou vertoonen, als de snelheid discontinu veranderde.

3e. Gaan wij het teeken van den supplementairen term na voor t = zeer klein, dan behoeven wij slechts de termen met t^2 in aanmerking te nemen. Er zouden ook termen met $t^2\, l\,(t)$ optreden, maar de coëfficiënt daarvan blijkt nul te zijn. Voert men nu de integraties zoover noodig uit dan vindt men:

$$\left\{ + \frac{1}{3}\,\frac{c^2}{v^2} + \frac{c^2(v^2-c^2)}{v^3}\, l\,\frac{v+c}{v-c} \right\} 2\,a\,p\,t^2 .$$

Daar $+\mathfrak{F}$ de kracht van het eigen veld van het electron voorstelt is $-\mathfrak{F}$ de vereischte uitwendige kracht. Wij zien dus dat de supplementaire term in teeken met p overeenstemt en dat voor versnelling dus vermeerdering der uitwendige kracht, voor vertraging vermindering noodig is.

Wij zien dus dat het gedrag van met $\mathfrak{V}$ bewegende electronen, ofschoon het in veel opzichten aanzienlijk afwijkt van dat van aan de gewone mechanica onderworpen lichamen, toch in geen enkel opzicht dat paradoxale karakter vertoont, dat men uit de uitdrukking „negatieve massa" zou afleiden, en dat er niets is, dat ons verhindert aan te nemen, dat electronen zich inderdaad zoo zouden kunnen gedragen. Ik zie dan ook geen reden om in overeenstemming met WIEN [1]) deformatie van het zich bewegend electron aan te nemen, op zulk een wijze dat daardoor beweging met $\mathfrak{V}$ als vereischende oneindige energie, van te voren uitgesloten wordt.

Tenslotte een opmerking naar aanleiding van de serieën in de emissie spectra van elementen. De bewegingsvergelijkingen van het electron zijn integraal- of functionaalvergelijkingen, die in differentiaalvergelijkingen van oneindig hooge orde kunnen worden ontwikkeld.

[1]) W. WIEN. Über Elektronen. Vortrag gehalten auf der 77. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Meran bl. 20.

In de oplossing komen dan ook oneindig veel constanten voor. Als de vergelijkingen lineair zijn stellen deze constanten de amplitudines en de phasenhoeken van harmonische vibraties voor, zoodat het systeem dan met een oneindig aantal perioden kan trillen. [1]) Het ligt voor de hand, zooals SOMMERFELD ook heeft gedaan, een dergelijke reeks perioden te zien in de perioden van een serie spectraallijnen. Wij hebben dan het groote voordeel dat wij aan het atoom niet voor elke spectraallijn een graad van vrijheid behoeven toe te schrijven; het atoom behoeft dan slechts zooveel graden van vrijheid te bezitten, als zijn spectrum serieën vertoont.

SOMMERFELD zoekt echter die serieën te verklaren uit de aan uitwendige krachten onttrokken trillingen van het electron. De perioden die hij daarvoor vindt, stemmen niet met de perioden der lichttrillingen overeen. Het komt mij voor dat dit à priori te verwachten was. Immers de lichttrillingen worden niet uitgezonden door geïsoleerde electronen maar zijn karakteristiek voor atomen of positieve ionen en worden beheerscht door de krachten waarmee het electron daarin is gebonden. Ook met behulp van deze krachten kunnen wij echter de spectraalserieën niet verklaren zonder een veel grooter inzicht in de werkingswijze dier krachten of den aard van het electron dan ons vooralsnog ten dienste staat. Immers voeren wij in de bewegingsvergelijkingen van het electron de zoogenaamde quasi-elastische kracht in, dan voert ons dit geen stap nader tot het doel. Om dit in te zien kunnen wij de vergelijking voor translatiebeweging van een electron als differentiaalvergelijking schrijven, zooals dit b.v. door LORENTZ is gedaan in vergelijking 73 pag. 190 van zijn artikel over electronentheorie in de Encycl. der Math. Wiss. V 14. Voeren wij hierin de elastische kracht $-fx$ in, dan kunnen wij die vergelijking voorstellen door:

$$fx + A_1 \frac{d^2x}{dt^2} + A_2 \frac{d^3x}{dt^3} + A_3 \frac{d^4x}{dt^4} + \ldots = 0$$

Daar het mij alleen om de orde van grootte te doen is heb ik voor de coëfficiënten eenvoudig A geschreven. De verhouding van twee opeenvolgende A's is, als men alleen op de orde van grootte let: $\frac{A_2}{A_1} = \frac{a}{c}$.

De oplossing dezer vergelijking is $x = \Sigma\, c\, e^{st}$ waar s een wortel is van de vergelijking:

[1]) Zie ook deze verslagen: Maart 1900, bl. 638. Ik verkeerde toen echter ten onrechte in de meening, dat de zoo verkregen oplossing een andere was, dan die welke ik eerst had ontwikkeld met behulp van integralen van FOURIER.

$$f + A_1 s^2 + A_2 s^3 + A_3 s^4 \ldots = 0$$

Deze vergelijking heeft twee soorten wortels. 1e twee wortels waarvoor de andere termen klein zijn vergeleken bij $f + A_1 s^2$; deze stellen de gewone lichtvibraties voor; 2e een oneindig aantal wortels waarbij s zóó groot is dat f verwaarloosd mag worden vergeleken bij de andere termen. Voor deze wortels moet dus s van de orde $\frac{c}{a}$ en T van de orde $\frac{a}{c}$ zijn. Het voorkomen van den term met f heeft op deze wortels weinig invloed. De trillingen die wij vinden zijn dus bijna onafhankelijk van de quasi-elastische kracht en konden nagenoeg eender door een geïsoleerd electron worden uitgevoerd. Dat wij perioden van de orde $\frac{2a}{c}$ zouden vinden was te verwachten: zij stelt den tijd voor, die een kracht noodig heeft om de middellijn van het electron te doorloopen. De zoo opgespoorde trillingen hebben perioden van dezelfde orde als de rotatie-trillingen waarvan het HERGLOTZ[1]) en SOMMERFELD in hun belangrijke verhandelingen gelukt is de perioden nauwkeurig te bepalen.

De lijnen van de spectraalserieën worden zoo dus niet verklaard. Toch moeten de perioden der eigen trillingen ook een physische beteekenis hebben. Wellicht dat wij ze zouden zien verschijnen als het ons gelukte het spectrum van RÖNTGEN-straling te ontwerpen.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ doet eene mededeeling: „*Over de absorptie- en emissiebanden van gasvormige lichamen.*" I.

§ 1. Wanneer men zich voorstelt dat de molekulen van ponderabele lichamen deeltjes bevatten, die door invallende licht- of warmtestralen tot meetrillen gebracht kunnen worden, kan men, zooals welbekend is, in hoofdtrekken rekenschap geven van de kleurschifting en de absorptie, alsmede van den invloed dien sommige omstandigheden op de absorptiebanden of lijnen hebben. Het verband tusschen de twee eerstgenoemde verschijnselen wordt in de theorie der anomale dispersie die men aan SELLMEYER, BOUSSINESQ en HELMHOLTZ te danken heeft, aangewezen en men kan de beschouwingen dezer natuurkundigen onmiddellijk in de electromagnetische lichttheorie overbrengen, als men aanneemt dat de bedoelde meetrillende deeltjes electrische ladingen hebben, m. a. w. dat het electronen zijn. Wat de wijzigingen der absorptielijnen betreft, zijn het uitvoerigst die onderzocht, welke

[1]) HERGLOTZ, Gött. Nachr., 1903.

door een uitwendig magnetisch veld worden teweeggebracht. VOIGT [1]) heeft deze, het zoogenaamde omgekeerde verschijnsel van ZEEMAN, in bijzonderheden verklaard en uit zijn theorie het bestaan van verschillende andere verschijnselen afgeleid, die met de magnetische splitsing der spectraallijnen in nauw verband staan en later in het Amsterdamsche laboratorium door HALLO [2]) en GEEST [3]) onderzocht zijn. Terwijl bij de opstelling der vergelijkingen van VOIGT van het mechanisme waardoor de verschijnselen worden voortgebracht, nauwelijks sprake is, heb ik later doen zien [4]) dat men ook op den grondslag der electronentheorie tot formules kan komen, die met de door VOIGT ontwikkelde overeenstemmen en dezelfde gevolgtrekkingen toelaten, ten minste wanneer men zich tot de eenvoudigste gevallen beperkt. Ik stel mij nu voor, aan mijne vroegere beschouwingen over dit onderwerp eenige uitbreiding te geven; tevens zal ik de vergelijkingen iets vereenvoudigen door de grondformules in denzelfden vorm te brengen, dien ik in mijne artikelen in de Mathematische Encyclopädie heb gebezigd.

§ 2. Zij in het beschouwde lichaam, dat wij in deze mededeeling gasvormig onderstellen, $\mathfrak{E}$ de electrische kracht, $\mathfrak{H}$ de magnetische kracht, $\mathfrak{P}$ de electrische polarisatie en

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \mathfrak{P} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

de dielectrische verplaatsing. Dan gelden de algemeene betrekkingen

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} = \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial t}, \quad \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} = \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{D}_y}{\partial t},$$
$$\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} = \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{D}_z}{\partial t}, \quad . \quad . \quad (2)$$

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial z} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial t}, \quad \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial x} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t},$$
$$\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial t}, \quad . \quad . \quad (3)$$

waarin c de snelheid van het licht in den aether is.

[1]) W. VOIGT, Theorie der magneto-optischen Erscheinungen. Ann. Phys. Chem. **67** (1899), p. 345; Weiteres zur Theorie des ZEEMAN-effectes, ibidem **68** (1899), p. 352; Weiteres zur Theorie der magneto-optischen Wirkungen. Ann. Phys., **1** (1900), p. 389.

[2]) J. J. HALLO, De magnetische draaiing van het polarisatievlak in de nabijheid van een absorptieband. Proefschr., Amsterdam, 1902.

[3]) J. GEEST, De magnetische dubbelbreking van natriumdamp in de nabijheid van de absorptiebanden. Proefschr., Amsterdam, 1904.

[4]) LORENTZ, Sur la théorie des phénomènes magnéto-optiques récemment découverts, Rapports prés. au Congrès de physique, 1900, T. **3**, p. 1.

Hierbij komen nu nog de formules die het verband tusschen $\mathfrak{E}$ en $\mathfrak{P}$ aangeven en die wij vinden door eerst de bewegingsvergelijkingen voor de trillende electronen op te stellen. Ter vereenvoudiging nemen wij daarbij aan dat elk molekuul één enkel bewegelijk electron bevat; wij zullen de lading daarvan door $\mathbf{e}$, de massa door m, de verplaatsing uit den evenwichtsstand door $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ voorstellen. Dan is, wanneer N het aantal molekulen per volume-eenheid is,

$$\mathfrak{P}_x = N\mathbf{e}\,\mathbf{x}, \quad \mathfrak{P}_y = N\mathbf{e}\,\mathbf{y}, \quad \mathfrak{P}_z = N\mathbf{e}\,\mathbf{z}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

§ 3. Op het bewegelijke electron werken nu een aantal krachten. Vooreerst ondervindt het wegens den toestand van alle andere molekulen buiten dat waarvan het deel uitmaakt, een kracht, waarvan de componenten per eenheid van lading de waarden [1])

$$\mathfrak{E}_x + \alpha\,\mathfrak{P}_x, \quad \mathfrak{E}_y + \alpha\,\mathfrak{P}_y, \quad \mathfrak{E}_z + \alpha\,\mathfrak{P}_z$$

hebben; daarin is α een constante, die in zekere vereenvoudigende onderstellingen de waarde $1/3$ blijkt te hebben, en in het algemeen daarvan wel niet veel zal verschillen. De componenten der eerste op het electron werkende kracht zijn dus

$$\mathbf{e}(\mathfrak{E}_x + \alpha\,\mathfrak{P}_x), \quad \mathbf{e}(\mathfrak{E}_y + \alpha\,\mathfrak{P}_y), \quad \mathbf{e}(\mathfrak{E}_z + \alpha\,\mathfrak{P}_z) \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

In de tweede plaats zullen wij aannemen dat het deeltje door een kracht evenredig met de verplaatsing uit den evenwichtsstand naar dezen stand teruggetrokken wordt. Als wij met f een constante aanduiden, die van den bouw van het molekuul afhangt, kunnen wij voor de componenten dezer „elastische” kracht schrijven

$$-f\mathbf{x}, \quad -f\mathbf{y}, \quad -f\mathbf{z} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Was het electron alleen aan deze kracht onderworpen, dan zou het trillingen kunnen uitvoeren met een frequentie n_0, die bepaald is door

$$n_0^{\,2} = \frac{f}{m} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Om van de absorptie rekenschap te geven heeft men veelal aangenomen dat het electron een weerstand ondervindt, die evenredig is met de snelheid, en waarvan dus de componenten, als g een nieuwe constante is, kunnen worden voorgesteld door

$$-g\frac{d\mathbf{x}}{dt}, \quad -g\frac{d\mathbf{y}}{dt}, \quad -g\frac{d\mathbf{z}}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Eindelijk komen nog de krachten in het spel, die het electron van het uitwendige magnetische veld ondervindt. Wij stellen ons voor dat dit constant is en de richting der z-as heeft; de sterkte

[1]) Lorentz, Math. Encycl. Bd. 5, Art. 14, §§ 35 en 36.

ervan duiden wij met **H** aan. Dan zijn de componenten der laatstgenoemde kracht

$$\frac{\mathbf{eH}}{c}\frac{d\mathbf{y}}{dt}, \quad -\frac{\mathbf{eH}}{c}\frac{d\mathbf{x}}{\partial t}, \quad 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Wij merken hierbij op dat wij in de formules (2) en (3) onder $\mathfrak{H}$ de magnetische kracht kunnen verstaan die, afgezien van de kracht **H**, in het geval van een lichtbeweging werkt.

§ 4. De bewegingsvergelijkingen van het electron worden nu

$$m\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} = \mathbf{e}(\mathfrak{E}_x + a\,\mathfrak{P}_x) - f\,\mathbf{x} - g\frac{d\mathbf{x}}{dt} + \frac{\mathbf{eH}}{c}\frac{d\mathbf{y}}{dt},$$

$$m\frac{d^2\mathbf{y}}{dt^2} = \mathbf{e}(\mathfrak{E}_y + a\,\mathfrak{P}_y) - f\,\mathbf{y} - g\frac{d\mathbf{y}}{dt} - \frac{\mathbf{eH}}{c}\frac{d\mathbf{x}}{dt},$$

$$m\frac{d^2\mathbf{z}}{dt^2} = \mathbf{e}(\mathfrak{E}_z + a\,\mathfrak{P}_z) - f\,\mathbf{z} - g\frac{d\mathbf{z}}{dt},$$

en wij kunnen dit in een anderen voor ons doel meer geschikten vorm brengen wanneer wij door **e** deelen en de formules (4) gebruiken om **x**, **y**, **z** door $\mathfrak{P}_x$, $\mathfrak{P}_y$, $\mathfrak{P}_z$ te vervangen.

Stellen wij ter bekorting

$$\frac{m}{N\mathbf{e}^2} = m', \quad \frac{f}{N\mathbf{e}^2} = f', \quad \frac{g}{N\mathbf{e}^2} = g', \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

dan komt er

$$m'\frac{\partial^2\mathfrak{P}_x}{\partial t^2} = \mathfrak{E}_x + a\,\mathfrak{P}_x - f'\,\mathfrak{P}_x - g'\frac{\partial\mathfrak{P}_x}{\partial t} + \frac{\mathbf{H}}{cN\mathbf{e}}\frac{\partial\mathfrak{P}_y}{\partial t},$$

$$m'\frac{\partial^2\mathfrak{P}_y}{\partial t^2} = \mathfrak{E}_y + a\,\mathfrak{P}_y - f'\,\mathfrak{P}_y - g'\frac{\partial\mathfrak{P}_y}{\partial t} - \frac{\mathbf{H}}{cN\mathbf{e}}\frac{\partial\mathfrak{P}_x}{\partial t},$$

$$m'\frac{\partial^2\mathfrak{P}_z}{\partial t^2} = \mathfrak{E}_z + a\,\mathfrak{P}_z - f'\,\mathfrak{P}_z - g'\frac{\partial\mathfrak{P}_z}{\partial t}.$$

Wij zullen op bekende wijze met complexe uitdrukkingen werken, die den tijd in den factor e^{int} bevatten. Dan worden de vergelijkingen, wanneer wij nog

$$\xi = f' - a - m'n^2, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

$$\eta = n\,g', \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

en

$$\zeta = \frac{n\mathbf{H}}{cN\mathbf{e}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

stellen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= (\xi + i\eta)\,\mathfrak{P}_x - i\zeta\,\mathfrak{P}_y, \\ \mathfrak{E}_y &= (\xi + i\eta)\,\mathfrak{P}_y + i\zeta\,\mathfrak{P}_x, \\ \mathfrak{E}_z &= (\xi + i\eta)\,\mathfrak{P}_z. \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

§ 5. Voor wij verder gaan zullen wij de wijze waarop de absorptie tot stand komt, nader beschouwen. Dat een weerstand zooals (8), die evenredig met de snelheid van het electron zou zijn, werkelijk bestaat, kan bezwaarlijk worden aangenomen. De electronentheorie kent alleen een weerstand waarvan de componenten bij langzame beweging evenredig zijn met de derde differentiaalquotienten van **x**, **y**, **z** naar den tijd. Wij zullen ons er naderhand van overtuigen dat deze niet toereikend is om de verschijnselen te verklaren; voorloopig zien wij er geheel van af. Intusschen ligt een wijze waarop de regelmatige lichttrillingen in een ongeordende warmtebeweging zouden kunnen worden omgezet, zeer voor de hand, wanneer men bij gasvormige lichamen aan de onderlinge botsingen der molekulen denkt. Plant zich nl. een lichtbundel in het lichaam voort, dan is, zoo lang een molekuul niet tegen een ander botst, het daarin aanwezige bewegelijke electron alleen aan de in den lichtstraal werkende periodieke krachten blootgesteld; het wordt daardoor in trilling gebracht en de amplitudo der beweging kan bij overeenstemming der perioden voortdurend toenemen. Weldra botst echter het molekuul tegen een ander en daarbij kunnen wij ons voorstellen dat de verkregen trilling in een geheel andere beweging wordt omgezet. De periodieke krachten in den lichtstraal hebben dan weer tot aan de volgende botsing den tijd om een nieuwe regelmatige trilling aan het electron mee te deelen. Het is duidelijk dat op deze wijze evengoed als door een weerstand evenredig met de snelheid bewerkt kan worden dat de amplitudo der in het molekuul opgewekte trilling nooit boven een zekere grens komt.

Bij het uitwerken van dit denkbeeld zullen wij ons gemakshalve voorstellen dat de molekulen op hunne plaats blijven, en dat hun trillingstoestand door een groot aantal naar de wetten van het toeval verdeelde schokken gestoord wordt. Is A het aantal schokken die in de tijdseenheid aan N molekulen gegeven worden, dan kan men zeggen dat

$$\frac{N}{A} = \tau$$

de gemiddelde lengte van den tijd is, gedurende welken de trilling in een molekuul ongestoord blijft. Men kan verder aantoonen dat er op een bepaald oogenblik

$$\frac{N}{\tau} e^{-\frac{\vartheta}{\tau}} d\vartheta$$

molekulen zijn, voor welke de sedert den laatsten schok verloopen tijd tusschen ϑ en $\vartheta + d\vartheta$ ligt.

§ 6. Om den invloed van de bovenbedoelde schokken met dien van den door g voorgestelden weerstand te vergelijken, zullen wij aannemen dat een molekuul aan een uitwendige electrische kracht in de richting der x-as, die door

$$a\, e^{int}$$

wordt voorgesteld, onderworpen is, en nagaan welke waarde de verplaatsing $\mathbf{x}$ dan aanneemt.

Is er een weerstand g, dan heeft men de bewegingsvergelijking

$$m\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} = -f\mathbf{x} - g\frac{d\mathbf{x}}{dt} + a\,\mathbf{e}\,e^{int}$$

en dus wanneer wij alleen de oplossing beschouwen, waarin ook $\mathbf{x}$ den factor e^{int} bevat, en (7) in aanmerking nemen,

$$\mathbf{x} = \frac{a\,\mathbf{e}}{m(n_0^2 - n^2) + ing}\, e^{int} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Is er daarentegen tusschen twee schokken geen weerstand, dan is de bewegingsvergelijking

$$m\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} = -f\mathbf{x} + a\,\mathbf{e}\,e^{int},$$

waarvan de algemeene oplossing is

$$\mathbf{x} = \frac{a\,\mathbf{e}\,e^{int}}{m(n_0^2 - n^2)} + C_1 e^{in_0 t} + C_2 e^{-in_0 t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Wij zullen deze formule gebruiken om op een bepaald oogenblik t de gemiddelde waarde $\overline{\mathbf{x}}$ voor een groot aantal molekulen, die alle aan eenzelfde electrische kracht $a\,e^{int}$ onderworpen zijn, te berekenen. De constanten C_1 en C_2 worden nu voor elk molekuul bepaald door de waarden van $\mathbf{x}$ en $\frac{d\mathbf{x}}{dt}$ onmiddellijk na den laatsten schok, d.w.z. door de waarden $\mathbf{x}_0$ en $\left(\frac{d\mathbf{x}}{dt}\right)_0$ op den tijd $t - \vartheta$, als ϑ den tijd voorstelt, die sedert dien schok is verloopen. Wij zullen aannemen dat na de storing van den trillingstoestand alle richtingen van de verplaatsing en de snelheid van het electron even waarschijnlijk zijn. Dan zijn de gemiddelde waarden van $\mathbf{x}_0$ en $\left(\frac{d\mathbf{x}}{dt}\right)_0$ 0 en zullen wij de juiste waarde van $\overline{\mathbf{x}}$ berekenen, wanneer wij in (16) C_1 en C_2 zoo bepalen dat $\mathbf{x}$ en $\frac{d\mathbf{x}}{dt}$ op den tijd $t - \vartheta$ verdwijnen.

Wij vinden op deze wijze

$$= \frac{a\,\mathbf{e}\,e^{int}}{m(n_0^2 - n^2)} \left\{ 1 - \frac{1}{2}\left(1 + \frac{n}{n_0}\right) e^{i(n_0 - n)\vartheta} - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{n}{n_0}\right) e^{-i(n_0 + n)\vartheta} \right\}.$$

Hieruit leiden wij $\bar{\mathbf{x}}$ af door met $\frac{1}{\tau} e^{-\frac{\vartheta}{\tau}} d\vartheta$ te vermenigvuldigen en dan van $\vartheta = 0$ tot $\vartheta = \infty$ te integreeren. Wanneer u een imaginaire constante is, heeft men

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\infty e^{u\vartheta - \frac{\vartheta}{\tau}} d\vartheta = \frac{1}{1 - u\tau},$$

zoodat na eenige herleiding

$$\bar{\mathbf{x}} = \frac{a\,\mathbf{e}}{m\left(n_0^2 + \frac{1}{\tau^2} - n^2\right) + 2\frac{imn}{\tau}} e^{int} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

wordt.

Vergelijkt men dit met (15), dan ziet men dat tengevolge der schokken de verschijnselen dezelfde zullen zijn alsof er een weerstand was, bepaald door

$$g = \frac{2\,m}{\tau}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

en een elastische kracht, bepaald door den coëfficient

$$(f) = f + \frac{m}{\tau^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Immers, wanneer de elastische kracht de hierdoor aangegeven sterkte had, zou volgens (7) de tweede macht van de frequentie der eigen trillingen de waarde $n_0^2 + \frac{1}{\tau^2}$ hebben. Dan zou dus (15) in (17) overgaan.

In de eerstvolgende §§ zal van den laatsten term in (19) worden afgezien.

Wat den tijd τ betreft, zal het ons bij de bespreking van een bepaald geval blijken dat hij aanmerkelijk korter is dan het gemiddelde tijdsverloop tusschen twee botsingen. Wanneer wij de boven aangegeven opvatting willen handhaven, moeten wij ons dus voorstellen dat door een of andere werking de regelmatige trillingstoestand in een molekuul gestoord wordt nog voor dat het tegen een ander molekuul botst. Het verdient overigens opmerking dat de voorstelling dat een trilling slechts gedurende een beperkten tijd ongestoord voortduurt, in zekeren zin ook dan van toepassing zou zijn, wanneer er voortdurend een weerstand, evenredig met de snelheid bestond. Door dien weerstand zou n.l. een eens bestaande trilling worden gedempt, en in een tijd van de orde van grootte

$\frac{m}{g}$, dus vergelijkbaar met de waarde van τ die naar de formule (18) bij een bepaalde grootte van g behoort, zou de amplitudo aanmerkelijk afnemen.

§ 7. Wij kunnen nu uit de grondvergelijkingen afleiden op welke wijze zich electrische trillingen in het lichaam kunnen voortplanten. Vooreerst nemen wij daarbij aan dat er geen uitwendig magnetisch veld is, zoodat de termen met ζ in de vergelijkingen (14) verdwijnen. Stellen wij dat de voortplanting in de richting der z-as plaats heeft en dat de componenten der electromagnetische vectoren alle den factor

$$e^{in(t-qz)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

bevatten, waarin q een nader te bepalen constante is. Er is een toestand mogelijk, waarin de electrische trillingen de richting der x-as en de magnetische die der y-as hebben, zoodat van al de zooeven genoemde componenten alleen $\mathfrak{E}_x$, $\mathfrak{P}_x$, $\mathfrak{D}_x$ en $\mathfrak{H}_y$ van 0 verschillend zijn. Daar differentiatie naar t op hetzelfde neerkomt als vermenigvuldiging met $i\,n$, en een differentiatie naar z met een vermenigvuldiging met $-i\,n\,q$ gelijk staat, volgt uit (2) en (3)

$$q\,\mathfrak{H}_y = \frac{1}{c}\,\mathfrak{D}_x, \qquad q\,\mathfrak{E}_x = \frac{1}{c}\,\mathfrak{H}_y,$$

dus

$$\mathfrak{D}_x = c^2\,q^2\,\mathfrak{E}_x$$

en volgens (1)

$$\mathfrak{P}_x = (c^2\,q^2 - 1)\,\mathfrak{E}_x,$$

zoodat men uit de eerste der vergelijkingen (14) vindt

$$c^2\,q^2 - 1 = \frac{1}{\xi + i\,\eta}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

welke formule ter bepaling van q zal dienen. Men vindt nu voor deze grootheid een complexe waarde, die wij zullen schrijven in den vorm

$$q = \frac{1 - i\,\varkappa}{\omega}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

waarin $\varkappa$ en ω reëel zijn. De uitdrukking (20) gaat dus over in

$$e^{in\left(t - \frac{1 - i\,\varkappa}{\omega}\right)z}$$

en in de reëele deelen van de grootheden die de evenwichtsverstoring bepalen, komt de factor

$$e^{-\frac{n\,\varkappa}{\omega}z} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23$$

voor, vermenigvuldigd met den cosinus of sinus van

$$n\left(t - \frac{z}{\omega}\right).$$

Hieruit volgt dat wij ω de voortplantingssnelheid kunnen noemen, terwijl de waarde van $\varkappa$ de absorptie bepaalt. Stelt men

$$\frac{n \varkappa}{\omega} = k,$$

(index van absorptie), dan ziet men aan (23) dat over een afstand $\frac{1}{k}$ de amplitudo in reden van 1 tot $\frac{1}{e}$ kleiner wordt.

Door de waarde (22) in (21) te substitueeren vinden wij ter bepaling van ω en $\varkappa$

$$\frac{c^2 (1 - i \varkappa)^2}{\omega^2} = 1 + \frac{1}{\xi + i \eta},$$

of, wanneer wij de reëele en imaginaire deelen van elkaar scheiden,

$$\frac{c^2 (1 - \varkappa^2)}{\omega^2} = 1 + \frac{\xi}{\xi^2 + \eta^2}, \qquad \frac{2 c^2 \varkappa}{\omega^2} = \frac{\eta}{\xi^2 + \eta^2}.$$

Dit geeft ten slotte

$$2\frac{c^2}{\omega^2} = \sqrt{\frac{(\xi + 1)^2 + \eta^2}{\xi^2 + \eta^2}} + \frac{\xi}{\xi^2 + \eta^2} + 1, \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

$$2\frac{c^2 \varkappa^2}{\omega^2} = \sqrt{\frac{(\xi + 1)^2 + \eta^2}{\xi^2 + \eta^2}} - \frac{\xi}{\xi^2 + \eta^2} - 1, \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

waarin de wortelgrootheid met het positieve teeken moet worden genomen.

Wanneer de verschillende constanten bekend zijn, kan men uit deze formules voor elke frequentie n de voortplantingssnelheid en de absorptie berekenen, en dus de breedte en de intensiteit van den absorptieband afleiden.

§ 8. Hoe het nu hiermede gesteld is, hangt van de waarde van η af. Voor het bijzondere geval dat $\xi = 0$ is, wat beantwoordt aan een frequentie, gelijk aan die der eigen trillingen der electronen, of althans zeer weinig daarvan verschillende, heeft men blijkens (25)

$$2\,\frac{c^2 \varkappa^2}{\omega^2} = \sqrt{1 + \frac{1}{\eta^2}} - 1.$$

Uit het bovengezegde volgt verder dat, bij voortgang over een afstand, gelijk aan de golflengte in lucht, d.i. $\frac{2 \pi c}{n}$, de amplitudo in verhouding van 1 tot

$$e^{-\frac{2\pi c\varkappa}{\omega}}$$

afneemt. Daar nu ongetwijfeld de absorptie over een dergelijken afstand, althans in verreweg de meeste gevallen, zeer weinig bedraagt, moet $\frac{2\pi c\varkappa}{\omega}$ en dus ook $\frac{c^2\varkappa^2}{\omega^2}$ een zeer klein getal zijn, Dit is alleen mogelijk wanneer η zeer groot is.

Onderstellen wij nu dat dit het geval is, dan kunnen wij voor de wortelgrootheid in (25) een benaderde uitdrukking aangeven. Men kan daar nl. voor schijven

$$\sqrt{1+\frac{2\xi+1}{\xi^2+\eta^2}}$$

en hierin is, voor elke waarde van ξ, de teller $2\xi+1$ zeer klein in vergelijking met den noemer. De reeksontwikkeling tot de termen met de tweede macht van $\frac{2\xi+1}{\xi^2+\eta^2}$ voortzettende, hebben wij dus voor de wortelgrootheid

$$1+\frac{1}{2}\frac{2\xi+1}{\xi^2+\eta^2}-\frac{1}{8}\frac{(2\xi+1)^2}{(\xi^2+\eta^2)^2}$$

en hierdoor wordt na eenige herleiding

$$2\frac{c^2\varkappa^2}{\omega^2}=\frac{4\eta^2-4\xi-1}{8(\xi^2+\eta^2)^2}.$$

Zoolang ξ klein is in vergelijking met η^2, mag men hier den teller door $4\eta^2$ vervangen. Daarentegen wordt, wanneer ξ van dezelfde orde als η^2 of nog grooter wordt, de breuk zeer klein, zoowel wanneer men -4ξ in den teller laat staan als wanneer men dien term weglaat. Wij mogen dus in elk geval stellen

$$\frac{c\varkappa}{\omega}=\frac{\eta}{2(\xi^2+\eta^2)}$$

en voor den index van absorptie

$$k=\frac{n}{2c}\cdot\frac{\eta}{\xi^2+\eta^2}\cdot \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (26)$$

Uit deze vergelijking blijkt dat de absorptie een maximum wordt voor $\xi=0$; dan is

$$k_0=\frac{n}{2c\eta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (27)$$

Wordt $\xi=\pm\,\nu\eta$, dan is de waarde van (26) ν^2+1 maal kleiner. Wij merken daarbij op dat de frequentie die aan deze waarde van ξ beantwoordt, gemakkelijk kan worden aangegeven. Wanneer wij α

verwaarloozen, een punt waar wij nog op terugkomen, mogen wij voor (11) schrijven

$$\xi = m' (n_0^2 - n^2) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (28)$$

en hieruit volgt voor $\xi = \mp \nu \eta$

$$m' (n^2 - n_0^2) = \pm \nu \eta = \pm \nu n g'$$

of, met het oog op (10) en (18)

$$m (n^2 - n_0^2) = \pm \nu n g = \pm \frac{2 m \nu n}{\tau},$$

$$n^2 - n_0^2 = \pm \frac{2 \nu n}{\tau}.$$

Wanneer $n - n_0$ klein is tegenover n_0, mag men hiervoor schrijven

$$n = n_0 \pm \frac{\nu}{\tau} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (29)$$

Het verdient de aandacht dat, zooals reeds meermalen is opgemerkt, de grootte der maximale absorptie des te meer bedraagt naarmate de weerstand kleiner of de tijd van ongestoord voorttrillen grooter is; immers, bij afneming van g of toeneming van τ wordt volgens (10) en (12) η kleiner en volgens (27) k_o grooter. Deze uitkomst, die op het eerste gezicht vreemd schijnt, wordt begrijpelijk als men bedenkt dat bij electronen die langen tijd ongestoord kunnen voorttrillen, in het geval $n = n_o$, dat voor het meetrillen het meest gunstige is, de trillingsamplitudo van het electron zeer kan aangroeien voor er een schok plaats heeft. Bij dezen laatsten kan dan een groot bedrag van trillingsenergie in warmte worden omgezet.

In een ander opzicht wordt echter bij het vergrooten van τ (of bij afneming van g) de absorptie minder; zij wordt nl. tot een kleiner inderval van golflengten beperkt. Dit volgt aanstonds uit de vergelijking (26). Voor een bepaalde waarde van ξ, dus volgens (28) op een bepaalden afstand van de plaats van maximale absorptie, neemt k, wanneer η eenmaal beneden ξ gekomen is, met het kleiner worden van η voortdurend af, waaruit volgt dat de absorptieband smaller wordt.

Aan een zeer kleine waarde van g, of een zeer groote van τ beantwoordt een fijne, maar zeer intensieve absorptielijn.

§ 9. De waarnemingen over de absorptiebanden of lijnen, in verband gebracht met wat men op andere wijze van sommige in onze formules voorkomende grootheden weet, maken het mogelijk, de lengte van den tijd τ en het aantal molekulen N te bepalen.

Ik zal deze berekeningen voor twee tamelijk uiteenloopende gevallen uitvoeren, nl. voor de absorptie van donkere warmtestralen door koolzuur en voor de absorptie in een natriumvlam.

Zoodra wij weten hoe breed de absorptieband is, of nog beter, hoe ver men van het midden daarvan moet gaan, om de absorptie in een zekere reden te zien afnemen, kan men uit (29) de waarde van τ afleiden; in die formule is nl. n de frequentie waarvoor de index van absorptie $\nu^2 + 1$ maal kleiner is dan die, welke aan de frequentie n_0 beantwoordt.

Aan opgaven van ÅNGSTRÖM [1]) kan men ontleenen dat in den absorptieband van het koolzuur waarvan het midden bij de golflengte $\lambda = 2{,}60\,\mu$ ligt, ongeveer bij de goflengte $2{,}30\,\mu$ de index van absorptie tot de helft gedaald is. Daar aan deze vermindering de waarde $\nu = 1$ beantwoordt, heeft men volgens (29)

$$\frac{1}{\tau} = n - n_0\,,$$

als n_0 en n de frequenties zijn, die aan de golflengten $2{,}60\,\mu$ en $2{,}30\,\mu$ beantwoorden.

Men vindt hieruit

$$\tau = 10^{-14} \text{ sec.}$$

Bij de absorptielijnen die een natriumvlam in het spectrum teweegbrengt, kan men niet bepalen op welken afstand van het midden de absorptie tot de helft is gedaald. Er blijft dus niet anders over dan de waarde van τ uit de breedte van de lijn af te leiden, wat echter slechts een schatting oplevert, daar men niet kan zeggen bij welke lichtsterkte men den rand der lijn meent te zien. Men zal intusschen wel niet ver van de waarheid zijn, wanneer men stelt dat aan den rand ν tusschen 3 en 6 ligt; d. w. z. dat de daar bestaande absorptie tusschen $\frac{1}{10}$ en $\frac{1}{37}$ van de maximale is. Verstaat men dus onder n de frequentie aan den rand, dan zal volgens de formule (29) $\frac{1}{\tau}$ tusschen $\frac{1}{3}\,(n - n_0)$ en $\frac{1}{6}\,(n - n_0)$ liggen.

HALLO geeft op dat bij zijne proeven de breedte van de D-lijnen ongeveer 1 $A.$ $E.$ bedroeg. Uit de betrekking tusschen n en de golflengte λ, nl.

$$n = \frac{2\,\pi\,c}{\lambda}\,,$$

volgt nu tusschen kleine aangroeiingen van n en λ het verband

$$dn = -\frac{2\,\pi\,c}{\lambda^2}\,d\lambda.$$

[1]) K. ÅNGSTRÖM, Beiträge zur Kenntniss der Absorption der Wärmestrahlen durch die verschiedenen Bestandteile der Atmosphäre, Ann. Phys. Chem. **39** (1890), p. 267 (zie p. 280).

Hierin voor $d\lambda$ 0,5 *A. E.* nemende, d. w. z. $0,5 \times 10^{-8}$ cM., en λ op 6×10^{-5} cM. stellende, vindt men

$$n - n_0 = 0,26 \times 10^{12},$$

waaruit dan verder volgt dat τ tusschen 12×10^{-12} en 24×10^{-12} sec. ligt.

§ 10. Ten einde in het geval van het koolzuur de waarde van N te vinden, maken wij gebruik van het bedrag der maximale absorptie. Bij de reeds genoemde proeven van ÅNGSTRÖM bedroeg in een laag van 12 cM. dikte de absorptie in het midden van den band 10,6 pCt. Daar nu de amplitudo bij het doorloopen van de dikte z in verhouding van 1 tot e^{-kz} afneemt, en de intensiteit evenredig met de tweede macht der amplitudo is, heeft men

$$e^{-24k_0} = 0,894,$$

waaruit volgt

$$k_0 = 0,0046.$$

Uit de formules (27), (12), (10) en (18) volgt nu

$$k_0 = \frac{N \mathbf{e}^2 \tau}{4\, c\, m},$$

en dus

$$N = \frac{4\, c\, m\, k_0}{\mathbf{e}^2 \tau}.$$

Hierin zijn τ en k_0 volgens het bovenstaande bekend. Wat $\mathbf{e}$ betreft, wij mogen daarvoor naar alle waarschijnlijkheid het getal nemen, dat de lading van een waterstofion in een electrolyt voorstelt. Die lading bedraagt, in de gebruikelijke electromagnetische eenheden uitgedrukt, ongeveer $1,3 \times 10^{-20}$, dus in de gebruikelijke electrostatische eenheden $3,9 \times 10^{-10}$. Daar wij in onze vergelijkingen een eenheid hebben gebezigd, die $\sqrt{4\pi} = 3,5$ maal kleiner is dan de gewone electrostatische, moeten wij stellen

$$\mathbf{e} = 14 \times 10^{-10}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Het is verder waarschijnlijk dat men in het geval van de ultraroode stralen die ÅNGSTRÖM onderzocht heeft, met trillingen van een geladen zuurstof- of koolstofatoom te doen had. Daar de massa van een waterstofatoom ongeveer $1,3 \times 10^{-24}$ gram bedraagt, zullen wij stellen

$$m = 2 \times 10^{-23}.$$

Wij komen dan tot de uitkomst

$$N = 6 \times 10^{17}.$$

§ 11. In het geval van een natriumvlam kunnen wij den weg dien wij in de vorige § insloegen, niet volgen. HALLO heeft intusschen doen zien dat men hier de waarde van N uit de door hem onderzochte magnetische draaiing van het polarisatievlak kan afleiden en

Geest heeft aangetoond dat men voor hetzelfde doel van de metingen over de magnetische dubbelbreking gebruik kan maken. Ik zal mij er toe bepalen de waarde van N uit de metingen van Hallo te berekenen.

Daartoe merk ik vooreerst op dat men, wanneer ξ aanmerkelijk grooter dan 1 en $\frac{\xi}{\xi^2+\eta^2}$ aanmerkelijk kleiner dan 1 is, wat in het geval dat wij beschouwen zullen, inderdaad het geval is, voor de wortelgrootheid in (24) mag stellen

$$1+\frac{\xi}{\xi^2+\eta^2}$$

en de formule mag vervangen door

$$\frac{c}{\omega}=1+\frac{\xi}{2(\xi^2+\eta^2)}.$$

Is er nu een magnetisch veld, dan verkrijgt men uit deze formule de snelheden ω_1, en ω_2 waarmee zich rechts en links circulair gepolariseerd licht langs de krachtlijnen voortplant, wanneer men ξ door $\xi-\zeta$ en door $\xi+\zeta$ vervangt [1]). Men heeft dus

$$\frac{c}{\omega_1}=1+\frac{\xi-\zeta}{2[(\xi-\zeta)^2+\eta^2]} \quad \text{en} \quad \frac{c}{\omega_2}=1+\frac{\xi+\zeta}{2[(\xi+\zeta)^2+\eta^2]}$$

en voor den draaiingshoek per eenheid van lengte

$$\varphi=\frac{1}{2}\,n\left(\frac{1}{\omega_1}-\frac{1}{\omega_2}\right)=\frac{n}{4\,c}\left\{\frac{\xi-\zeta}{(\xi-\zeta)^2+\eta^2}-\frac{\xi+\zeta}{(\xi+\zeta)^2+\eta^2}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

Nu beantwoordt blijkens (28), waarvoor men ook mag schrijven

$$\xi=2\,m'\,n_0\,(n_0-n),$$

aan elke waarde van ξ een bepaalde daarmede evenredige afstand in het spectrum tot het midden van de absorptiestreep. Voor den rand dezer streep (bij afwezigheid van een uitwendig magnetisch veld) is $\xi=\nu\,\eta$, waarin wij ν tusschen 3 en 6 mogen stellen (§ 9), en voor een der componenten van het doublet van Zeeman $\xi=\zeta$. Hallo geeft op dat bij de gebezigde veldsterkte de afstand van de componenten tot het midden van de oorspronkelijke lijn, 0,15 A. E. bedroeg, terwijl, zooals reeds gezegd werd, de halve breedte der lijn 0,5 A. E. was.

Daaruit volgt

$$\zeta:\nu\,\eta=0{,}15:0{,}5$$

dus

$$\eta=\frac{3,3}{\nu}\,\zeta. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

[1]) Zie Lorentz, Sur la théorie des phenomènes magnéto-optiques, etc., § 16.

Bij de meting waarvan ik gebruik zal maken werd een draaiingshoek die per eenheid van lengte ongeveer 1 was, waargenomen op een afstand van het midden der oorspronkelijke lijn, die $\frac{35}{130}$ van den afstand der D-lijnen, dus 1,6 *A. E.* bedroeg, d. i. ongeveer 10 maal den afstand waarop een der componenten van het doublet van de oorspronkelijke lijn verwijderd was; op de bedoelde plaats was dus ongeveer

$$\xi = 10\,\zeta.$$

Substitueert men deze waarde en (32) in (31), dan blijkt het dat men de termen η^2 mag verwaarloozen. Daardoor wordt, als men (13) in aanmerking neemt,

$$\varphi = 0{,}005\,\frac{n}{c\,\zeta} = 0{,}005\,\frac{N\mathbf{e}}{\mathbf{H}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

dus, daar $\varphi = 1$ is,

$$N\,\mathbf{e} = 200\,\mathbf{H}.$$

De veldsterkte was bij de hier besproken metingen 9000, dus in de eenheden die in onze vergelijkingen gebruikt zijn

$$\mathbf{H} = \frac{9000}{\sqrt{4\,\pi}} = 2600$$

en men vindt, als men voor $\mathbf{e}$ de waarde (30) substitueert

$$N = 4 \times 10^{14}.$$

§ 12. Wij kunnen nu ook, in elk der twee behandelde gevallen de waarde van η aangeven. Wat het koolzuur betreft kunnen wij gebruik maken van de formule (27), waarin nu k_0 bekend is; daardoor vinden wij

$$\eta = \frac{n}{2\,c\,k_0} = \frac{\pi}{\lambda\,k_0} = 2{,}5 \times 10^6.$$

Voor de natriumvlam volgt uit (33)

$$\zeta = 0{,}005\,\frac{n}{c} = 0{,}01\,\frac{\pi}{\lambda} = 500$$

en dus uit (32) voor η een waarde tusschen

550 en 270.

Men ziet dat aan onze onderstelling dat η een groot getal is, in beide gevallen voldaan is.

Men kan verder uit de voor τ gevonden waarden afleiden dat in de natriumvlam ongeveer 6000 à 12000 trillingen ongestoord op elkaar kunnen volgen, in het koolzuur echter slechts eenige weinige.

§ 13. Uit de waarde die wij in § 11 voor het aantal molekulen N in de natriumvlam hebben gevonden, kunnen wij de dichtheid d van den natriumdamp berekenen. Onderstellen wij dat de molekulen enkele atomen zijn en dus elk een massa hebben, 23 maal zoo groot als dié van een waterstofatoom, dan vindt men, deze laatste op $1{,}3 \times 10^{-24}$ gram stellende,

$$d = 12 \times 10^{-9},$$

wat van de uitkomst van HALLO, n.l. 7×10^{-9} niet al te veel verschilt.

HALLO merkt hierbij op dat de uitkomst aanmerkelijk kleiner is dan de dichtheid waarmede het natrium in de vlam aanwezig was; hij besluit dit uit een opgave van E. WIEDEMANN, volgens welke een door dezen onderzochte natriumvlam ongeveer 5×10^{-7} gram natrium per cM^3 bevatte. Men komt op deze wijze tot het denkbeeld dat niet alle natriumatomen maar slechts een klein gedeelte daarvan, die in een bijzonderen toestand verkeeren, aan de absorptie deelnemen, wat in overeenstemming is met de gevolgtrekkingen waartoe LENARD in den laatsten tijd bij zijne onderzoekingen over de uitstraling van natriumdamp is gekomen.

Het is nu opmerkelijk dat het getal dat wij bij koolzuur voor N gevonden hebben, tot een dergelijk besluit leidt. Bij de proeven van ÅNGSTRÖM was het koolzuur onder een druk van 739 m.M. Stelt men de temperatuur op 15° C., dan kan men het aantal molekulen per $c.M^3$ schatten op $3{,}2 \times 10^{19}$. Dit is 50 maal zoo groot als hét getal dat wij in § 10 hebben gevonden.

§ 14. Wij zullen nu de waarde die wij bij het koolzuur voor den tijd τ gevonden hebben, met den tijd die gemiddeld tusschen twee botsingen van een molekuul verloopt, vergelijken. Onder de in de vorige § genoemde omstandigheden kunnen wij de gemiddelde lengte van den weg tusschen twee botsingen op 7×10^{-6} c.M, stellen. Deze weg wordt, daar de molekulaire snelheid 4×10^4 c.M. per sec. bedraagt, in

$$1{,}8 \times 10^{-10} \text{ sec.}$$

doorloopen. Daar dit 18000 maal zoo groot is als waarde van τ, waartoe wij in § 9 gekomen zijn, kunnen wij ons bezwaarlijk voorstellen dat het de botsingen tusschen de molekulen zijn die aan het ongestoord voortduren van een trilling een einde maken. Het schijnt wel dat iets anders, dat in het inwendige van een molekuul plaats heeft, dit reeds veel spoediger doet.

Ook bij de natriumvlam bestaat een verschil in dezelfde richting tusschen de waarde van τ en den tijdsduur tusschen twee botsingen.

(Wordt vervolgd).

Ingekomen is een manuscript getiteld: „Plioceen en meer dan één ijstijdvak in Nederland" van den Heer EUGENE DUBOIS begeleid van een schrijven waarin hij het bestuur om uitgave van dit manuscript verzoekt.

Aangezien uit dit schrijven niet blijkt of de publicatie bedoeld is voor het Verslag der vergaderingen — in welk geval het manuscript door twee leden behoorde te worden aangeboden — dan wel voor de Verhandelingen der Akademie — in welk geval het in handen van een Commissie uit de Afdeeling zou moeten worden gesteld —, zal aan den Heer DUBOIS een nadere verklaring van zijn bedoeling gevraagd worden.

De vergadering wordt gesloten.

(6 December, 1905).


SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01309 7340